Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 10999 8884

Digitized by Google

Digitized by Google

Jahrbuch
I
3.PKA

Digitized by Google

Digitized by Google

Jahrbuch
3.PKA

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

Jahrg. 14

718385

Jahrbuch der Elektrochemie

und

angewandten physikalischen Chemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst und **Prof. Dr. W. Borchers.**

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1907.

Unter Mitwirkung der Herren Professor Dr. K. Elbs-Gießen, Dr. G. Grube-Dresden, Direktor Ingenieur J. Heß-Wien, Privatdozent Dr. K. Kurz-Göttingen, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Dr. H. Pick-Berlin, Dr. A. Wacker-Schachen

herausgegeben

von

Prof. Dr. **Julius Meyer,**
Privatdozent an der Universität Breslau.

XIV. Jahrgang.
I. Hälfte (Bogen 1—31).

Halle a. d. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1911

Digitized by Google

Monographien über angewandte Elektrochemie.

Herausgegeben von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin.

Band I. **Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung.** Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 90 Figuren und 15 Tabellen im Text. Preis Mk. 5,—.

Band II. **Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie.** Von Adolphe Minet, Officier de l'Instruction Publique, Herausgeber der Zeitschrift „L'Electrochimie" in Paris. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 57 Figuren. Preis Mk. 7,—.

Band III. **Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes.** Von Dr. Max Le Blanc, ord. Prof. und Direktor des Physikalisch-chem. (Elektrochemischen) Instituts der Techn. Hochschule Karlsruhe. Preis Mk. 6,—.

Band IV. **Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis.** Von H. Nissenson, Direktor des Zentral-Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen. Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 2,40.

Band V. **Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 101 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 7,—.

Band VI. **Elektro-Metallurgie des Nickels.** Von Dr. W. Borchers, o. Professor und Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen. Mit 4 Abbildungen. Preis Mk. 1,50.

Band VII. **Cyanid-Prozesse zur Goldgewinnung.** Von Manuel von Uslar, Dipl.-Hütteningenieur, unter Mitwirkung von Dr. Georg Erlwein, Vorstand der elektrochemischen Abteilung der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. Mit 30 Figuren. Preis Mk. 4,—.

Band VIII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Technisch-konstruktiver Teil. Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 266 Figuren und 64 Tabellen im Text. Preis Mk. 12,—.

Band IX. **Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle.** Von H. Becker, Elektrochemiker. Herausgeber von „L'Industrie Electrochimique" Paris. Mit 83 Figuren. Preis Mk. 6,—.

Band X. **Die elektrolytische Raffination des Kupfers.** Von Titus Ulke, M. E., konsultierender Elektrochemiker, Mitglied der Amer. El. Chem. Soc. und Amer. Inst. Min. Engineers. Ins Deutsche übertragen von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 86 Figuren. Preis Mk. 8,—.

Band XI. **Die Galvanoplastik.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 4,—.

Band XII. **Die elektrochemische Industrie Deutschlands.** Von Dr. phil. P. Ferchland. Mit 4 Figuren und Tabellen im Text. Preis Mk. 2,50.

Band XIII. **Carborundum.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls, N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 9 Figuren und 3 Tabellen im Text. Preis Mk. 2,—.

Band XIV. **Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel.** Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 13 Figuren und 2 Tabellen im Text. Preis Mk. 1,—.

Band XV. **Künstlicher Graphit.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 14 Figuren. Preis Mk. 3,—.

Band XVI. **Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.** Von Dr.-Ing. Emil Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. Mit 59 Abbildungen. Preis Mk. 10,—.

Band XVII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Theoretischer Teil. Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge. Von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 10 Figuren und 10 Tabellen im Text. Preis Mk. 4,50.

Band XVIII. **Elektrolytische Verzinkung.** Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Wien. Mit 36 Figuren und 9 Tabellen im Text. Preis Mk. 2,—.

Fortsetzung auf der dritten Umschlagseite.

Digitized by Google

Jahrbuch der Elektrochemie

und

angewandten physikalischen Chemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst und **Prof. Dr. W. Borchers.**

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1907.

Unter Mitwirkung der Herren Professor Dr. K. Elbs-Gießen, Dr. G. Grube-Dresden, Direktor Ingenieur J. Heß-Wien, Privatdozent Dr. K. Kurz-Göttingen, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Dr. H. Pick-Berlin, Dr. A. Wacker-Schachen

herausgegeben

von

Prof. Dr. **Julius Meyer,**
Privatdozent an der Universität Breslau.

NEW YORK PUBLIC LIBRARY

XIV. Jahrgang.
I. Hälfte (Bogen 1—31).

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1911

Digitized by Google

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
718985

Digitized by Google

Vorrede.

Durch die Bemühungen meiner Mitarbeiter und nicht zum wenigsten des Verlages ist es mir möglich geworden, den vorliegenden Band des Jahrbuches der Elektrochemie schon einige Monate nach dem Erscheinen des vorhergehenden fertigzustellen. Wohl fehlt auch dieses Mal noch der Teil, der die angewandte physikalische Chemie und das Register enthält. Es ist aber Fürsorge getroffen, daß auch dieser Teil bald erscheint.

In der Anordnung des Stoffes sind einige Änderungen vorgenommen worden, die dem Jahrbuche hoffentlich nicht zum Nachteile gereichen werden und einer systematischeren und leicht übersichtlicheren Verteilung des Materiales gerecht zu werden versuchen. Die Bücherbesprechungen, die bisher einen wichtigen und interessanten Abschnitt gebildet haben, wurden der im Schlußbande erscheinenden Literaturübersicht zugewiesen.

Den nächsten Jahrgang hoffe ich zur Jahreswende fertiggestellt zu haben, so daß das Jahrbuch in absehbarer Zeit wieder auf dem Laufenden sein wird und seinen Zweck in den Händen der Leser wie früher erfüllen kann.

Auch für diesen Jahrgang wiederhole ich die Bitte um Zusendung von Sonderabdrücken aus jener Zeit.

Breslau im August 1911.

Julius Meyer.

Digitized by Google

Digitized by Google

I.

Wissenschaftlicher Teil.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Allgemeines.

In der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft zur Erinnerung an ihre vor 40 Jahren erfolgte Gründung hat W. Nernst[1] einen Vortrag über die Entw. der allgemeinen und physik. Chemie gehalten, der das Thema in origineller und recht übersichtlicher Weise behandelt. Auch auf den schönen Vortrag von H. Landolt über die Entw. der anorg. Chemie sei hier hingewiesen.

Naturkonstanten.

Atomgewichte. — Der Internationale Atomgewichtsausschuß hat trotz der großen Anzahl von neuen Bestimmungen versch. Atomgewichte nur vier Änderungen in seiner früheren Tabelle vorgenommen.[2] Er setzt N = 14,01, Bi = 208, Ta = 181 und Tb = 159. Die umstehende Tabelle wurde ferner alphabetisch nach den von der wechselnden Orthographie unabhängigen Symbolen der Grundstoffe geordnet.

Eine vollständige Zusammenstellung der im Jahre 1907 erschienenen Arbeiten über Atomgewichte gibt der Bericht des Ausschusses.

In der dritten Abteilung des dritten Bandes von Abeggs Handbuch der anorg. Chemie gibt B. Brauner eine eingehende und sehr sorgfältige Kritik der Atomgewichte der fünften Gruppe des periodischen Systems, bei der er versch. Male zu etwas andern Zahlen kommt als der Internationale Ausschuß. Derselbe Kritiker besprach auch die Tätigkeit des Internationalen Atomgewichtsausschusses[3], dem er nicht genügende Konsequenz bei der Beurteilung der Atomgewichte vorwirft, und erhebt die Forderung, daß die besten, glaubwürdigsten Zahlen nicht abgerundet, sondern mit der wissenschaftlich zulässigen Anzahl von Dezimalstellen registriert

1) Berl Ber. **40**. 4617.

2) Berl. Ber. **40**. 8; Z. physik. Chem. **57**. 626; **58**. 255; Z. anorg. Chem. **52**. 1; Ann. chim. phys. (8) **10**. 5; Bull. soc. chim. (4) **1**. I; Proceed. Chem. Soc. **23**. 2. 3) Z. f. Elektroch. **13**. 456.

Digitized by Google

Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber	107,93	He	Helium . . .	4,0	Rh	Rhodium . .	103.0
Al	Aluminium .	27,1	Hg	Quecksilber .	200,0	Ru	Ruthenium .	101,7
Ar	Argon	39,9	In	Indium . . .	115	S	Schwefel . .	32,06
As	Arsen	75,0	Ir	Iridium . . .	193.0	Sb	Antimon . . .	120,2
Au	Gold	197,2	J	Jod	126,97	Sc	Scandium . .	44,1
B	Bor	11,0	K	Kalium	39,15	Se	Selen	79,2
Ba	Barium . . .	137,4	Kr	Kypton . . .	81,8	Si	Silicium . . .	28,4
Be	Beryllium . .	9,1	La	Lanthan . . .	138,9	Sm	Samarium . .	150,3
Bi	Wismut . . .	208,0	Li	Lithium . . .	7,03	Sn	Zinn	119,0
Br	Brom	79,96	Mg	Magnesium .	24,36	Sr	Strontium . .	87,6
C	Kohlenstoff .	12,00	Mn	Mangan . . .	55,0	Ta	Tantal	181
Ca	Calcium . . .	40,1	Mo	Molybdän . .	96,0	Tb	Terbium . . .	159,2
Cd	Cadmium . .	112,4	N	Stickstoff . .	14,01	Te	Tellur	127,6
Ce	Cerium . . .	140,25	Na	Natrium . . .	23,05	Th	Thorium . . .	232,5
Cl	Chlor	35,45	Nb	Niob	94	Ti	Titan	48,1
Co	Kobalt	59,0	Nd	Neodym . . .	143,6	Tl	Thallium . . .	204,1
Cr	Chrom	52.1	Ne	Neon	20	Tu	Thulium . . .	171
Cs	Cäsium . . .	132,9	Ni	Nickel	58,7	U	Uran	238,5
Cu	Kupfer	63,6	O	Sauerstoff . .	16,00	V	Vanadin . . .	51,2
Er	Erbium . . .	166	Os	Osmium . . .	191	W	Wolfram . .	184
Eu	Europium . .	152	P	Phosphor . .	31,0	X	Xenon . . .	128
F	Fluor	19,0	Pb	Blei	206.9	Y	Yttrium . . .	89,0
Fe	Eisen	55,9	Pd	Palladium . .	106,5	Yb	Ytterbium . .	173,0
Ga	Gallium . . .	70	Pr	Praseodym .	140,5	Zn	Zink	65,4
Gd	Gadolinium .	156	Pt	Platin	194,8	Zr	Zirkonium .	90,6
Ge	Germanium .	72,5	Ra	Radium . . .	225			
H	Wasserstoff .	1,008	Rb	Rubidium . .	85,5			

werden. Gegebenenfalls sei selbst die Umrechnung der sämtlichen 78 Atomgewichte nicht zu scheuen.

Im Interesse der Wissenschaft ist zweifellos zu fordern, daß die Veränderungen, welche die neue Bestimmung des Atomgewichtes eines der fundamentalen Grundstoffe Ag, Cl, N usw. infolge der analytischen Beziehungen zu den davon abhängigen Elementen rechnerisch zur Folge hat, auch stets in den Atomgewichtstabellen zum Ausdruck kommen. Damit wird aber die bisher nur registrierende Aufgabe des Ausschusses in einem außerordentlichen Umfange erweitert. Wie B. Brauner bei seiner kritischen Bearbeitung der Atomgewichte[1] wohl erkannt und wie ich ebenfalls bei der Durchrechnung der Atomgewichte versch. Elemente[2] gefunden habe, ist aber eine solche Aufgabe außerordentlich mühselig, und

1) Abeggs Handbuch d. anorg. Chem., Leipzig.
2) Z. anorg. Chem. **43**. 242 (1905).

Digitized by Google

ich glaube nicht, daß das Ergebnis, ein von Jahr zu Jahr wechselnder Atomgewichtskurszettel, nur entfernt die aufgewendete Arbeit belohnen wird.

Die Konstanz des Gewichtes chemisch sich umsetzender Massen war auf Grund von Versuchen H. Landolts zweifelhaft geworden. Jetzt zeigt derselbe Forscher[1] aber, daß das Gesetz der Erhaltung der Masse bei seiner experimentellen Prüfung keinerlei Abweichungen erkennen läßt. Die bisher beobachteten Unregelmäßigkeiten sind auf eine Verminderung der Wasserhaut der Gefäße und auf eine sehr langsam verschwindende thermische Nachwirkung zurückzuführen.

Eine Beobachtung von W. Ramsay und A. Cameron[2] ist indessen bei Bestätigung ihrer Richtigkeit geeignet, die Unveränderlichkeit der Grundstoffe in Zweifel zu ziehen. Die Vff. glauben in einer $CuSO_4$-Lösung durch Einwirkung von Ra-Emanation das Cu in äußerst geringer Menge in Li verwandelt zu haben. Sollte sich eine solche Analyse der Grundstoffe wirklich durchführen lassen, so wäre wohl auch ihre Synthese näher gerückt und die synthetische Erzeugung von Gold aus weniger edlen Metallen wäre nicht mehr als unmöglich zu betrachten.

Die Bemühungen von Ph. A. Guye und von D. Berthelot, durch Anbringung geeigneter Korrekturen an den Dichten von Gasen zu den wahren Mol-gewichten und damit auch zu den exakten Atomgewichten zu kommen, sind wiederum eifrig fortgesetzt worden. Nach D. Berthelot[3] lassen sich die Grenzdichten der Gase aus den gefundenen durch Multiplikation mit dem Faktor $(1 - A_0^1)$ erhalten, wo A_0^1 das Verhältnis der Kompressibilität des Gases zu der eines idealen Gases zwischen 0 und 1 Atm. darstellt. Dieses Verhältnis A_0^1 läßt sich nun auf zweierlei Weise bestimmen: 1. aus dem Verhältnis A_2^1 der Werte des Produktes $p \cdot v$ bei den Drucken von 1 und von 2 Atm., da $A_0^1 (1 + 4 A_2^1) = A_2^1$ ist; 2. man kann das Verhältnis A_0^1 indirekt aus den krit. Konstt. berechnen, da $A_0^1 = \frac{a - b}{1 - a + b}$ ist, wo a und b die van der Waalschen Konstt., $a = 000\,000\,207\,12 \frac{T_c^3}{p_c}$ und $b = 0{,}000\,257 \frac{T_c}{p_c}$ sind. T_c und p_c sind hier die kritischen Konstt. D. Berthelot hat beide Methoden zur Berechnung der Mol-gewichte einiger Gase angewendet. Die Ergebnisse sind folgende:

1) Z. f. Elektroch. **13**. 389; Berl. Akad. Ber. **1907**. 93.
2) J. chem. Soc. London **91**. 1593. 3) C. r. **144**. 76.

Digitized by Google

	Dichte	Beobachter	M I	M II
H_2	0.062892	Morley	2,0154	2,0152
N_2	0,87508	Leduc, Rayleigh	28,013	28,015
CO	0,87495	„ „	28,002	28,007
O_2	1,00000	—	32,000	32,000
NO	0,93770	Gray	29,997	29,998
CO_2	1,38335	Rayleigh	44,0025	43,991
N_2O	1,38442	Leduc	43,999	44,004
HCl	1,14836	„	36,486	36,494

Die nach den beiden angegebenen Methoden berechneten Molgewichte stimmen unter sich recht befriedigend überein. Vf. gibt jedoch der ersten Methode, der direkten, aus theoretischen und praktischen Gründen den Vorzug.

In einer zweiten Abhandlung[1] bringt D. Berthelot etwas Material und berechnet die Atomgewichte versch. Elemente. Seine Ergebnisse stimmen mit den auf chem. Wege erhaltenen gut überein.

Es sei hier noch eine Arbeit[2] desselben Vf. erwähnt, in welcher er nochmals auf die Berechnung der Grenzdichten der Gase aus der Kompressibilität hinweist. Er zieht sie der indirekten Berechnung mit Hilfe der kritischen Daten vor, da sie hypothesenfreier ist. Will man aber die kritischen Daten benutzen, so darf man sie nicht mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung berechnen, sondern muß die schon angegebenen Formeln des Vf. für a und b benutzen, die er aus dem Beobachtungsmaterial berechnet hat. Vf. polemisiert dann gegen das von Ph. A. Guye geübte Verfahren, an Stelle von R den empirischen Faktor $R + 0{,}000062 \cdot T_c$ einzuführen, wodurch a und b ihren physik. Sinn verlieren und die Mol-gewichte der leicht komprimierbaren Gase unrichtig werden.

Gegen diese Ansicht wendet sich nun Ph. A. Guye[3]. Er zeigt, daß die Berthelotsche Grenzdichtenmethode nicht völlig exakt ist, da das Verhältnis A_0^1 auch für die permanenten Gase nicht völlig genau bekannt ist.

	M	D	R beob.	R berech.	T_c
H_2	2.0152	0,08987	22,410	22,410	32
N_2	28,020	1,2507	22,413	22,414	128
CO	28,002	1,2504	22,413	22,414	133,5
O_2	32,000	1,4290	22,415	22,415	154
NO	30,010	1,3402	22,418	22,417	179

1) C. r. **144**. 269 2) Ib. **144** 194. 3) Ib. **144**. 976.

Digitized by Google

Die korrigierte Gaskonst. R schwankt bei den versch. Gasen. Will man nicht annehmen, daß die Gaskonst. für ideale Gase versch. Werte annehmen kann, so muß man zugeben, daß die einfache lineare Extrapolation von A_0^1 unzulässig ist und daß die D. Berthelotsche Korrektionsformel nicht genügt. Der Ausdruck A_0^1 ist vielmehr durch $A_1^0 - 10^{-8} T_c^2$ zu ersetzen und $R = 22{,}412$ durch 22,410. Vf. gibt schließlich für die permanenten Gase den Ausdruck $R = 22{,}410\,(1 + 10^{-8} T_c^2)$, so daß R von der kritischen Temp. abhängt, wie es auch die Tabelle zeigt. Für die leichter kondensierbaren Gase gibt Guye in einer zweiten Abhandlung[1] den Ausdruck $R = 22{,}410 + 15 \cdot 10^{-8} (T_c - 273)^2$.

Die experimentellen Grundlagen dieser Berechnungen, die Gasdichtebestimmungen, hat Guye mit seinen Schülern sehr sorgfältig durchgearbeitet. Den bereits besprochenen Zahlen[2] wird noch die des Chlorwasserstoffes 36,470 hinzugefügt.[3]

Die weitere Diskussion zwischen Berthelot und Guye ist ohne endgültige Ergebnisse.[4] Es ergibt sich aber daraus, daß diese physik.-chem. Methoden zur Mol- und Atomgewichtsbestimmung vorläufig noch mit Zurückhaltung zu betrachten sind. Nur wenn ihre Ergebnisse unter sich übereinstimmen, wie es beim N_2 der Fall ist, und auch mit den auf gravimetrischem Wege erhaltenen Werten zusammenfallen, können sie als zuverlässige Zahlen in Betracht gezogen werden.

Es sei hier noch ein Vorschlag von Fréd. Swarts[5] erwähnt, der wohl ziemlich verfehlt ist. Swarts bemängelt die „Willkür“ bei der Festsetzung der Basis der Atomgewichte, die bekanntlich $O = 16$ und auch gelegentlich noch $H = 1$ setzt. Er schlägt vor, die Atomgewichte aus den Gasgesetzen abzuleiten, und will in der Gleichung $p \cdot v = R \cdot T$ Druck und Volumen in Dynen und ccm messen. Dann setzt er $\frac{p \cdot v}{T} = 10^n$. Wählt man als Energieeinheit das Joule, so wird $n = 1$. Er definiert so das Mol-gewicht als die Menge Stoff in g, welche in gasförmigem Zustande durch diese Gleichung bestimmt ist. Die Mol-gewichte müssen daher mit 1,2022 multipliziert werden, um diesen Anschluß an das C. G. S.-System zu bekommen.

---

1) C. r. **144**. 1360.
2) Dieses Jahrb. **12**. 24 (1905).
3) Arch. sc. phys. nat. (4) **23**. 34, 209, 514; J. chim. phys. **5**. 203.
4) C. r. **145**. 65, 180, 317.
5) Bull. Acad. Roy. Belge, Classe des sciences **1907**. 212.

Digitized by Google

Durch die neuen Zahlen, H = 1,21, N = 16,85, O = 19,28, C = 14,45, F = 22,85 usw., geht ein großer Vorzug der alten Basis O = 16 verloren, nämlich die außerordentlich große Annäherung der meisten Atomgewichte an ganze Zahlen und die dadurch bewirkte Gedächtnishilfe. Obwohl der Kern des Swartsschen Vorschlages, eine Beziehung der Atomgewichte zum C.G.S.-System herzustellen, gut ist, muß er doch aus Nützlichkeitsgründen und didaktischen Rücksichten abgelehnt werden.

Dasselbe gilt auch von dem zweiten Vorschlage, die Atomgewichtsbasis auf elch. Grundlage aufzubauen, indem das elch. Äquivalent nicht mehr gleich 96540 Coulombs, sondern gleich 10^n Coulombs gesetzt wird. Für $n = 5$ sind die bisher gebrauchten Atomgewichte dann mit 1,0359 zu multiplizieren.

Periodisches System.

Das periodische System hat wiederum versch. Bearbeitungen über sich ergehen lassen müssen, ohne daß allerdings jemand tiefer in die noch immer verborgenen Gesetzmäßigkeiten eingedrungen ist.

Einen Versuch, der auf den ersten Blick hoffnungsvoll aussieht, die Atomgewichte zu berechnen, unternimmt A. L. Bernoulli mit seiner thermodynamisch begründeten Rekursionsformel der Atomgewichte.[1] Er betrachtet im Anschluß an die Theorie der Atomdiss. Lockyers die Elemente im Gaszustande als ein Gemisch von Polymeren des Wasserstoffes. Bemerkenswert ist, daß das scheinbare Mol-gewicht eines aus den Polymeren des Wasserstoffes zusammengesetzten Gases keine ganze Zahl zu sein braucht. Vf. macht die Annahme, daß die Atome in den Polymeren H_2, H_3, H_4 usw. insofern miteinander starr verbunden sind, daß nur Schwingungen des ganzen Mol., nicht aber Oszillationen der einzelnen Atome im Mol. möglich sind. Dann kann man das vorliegende Gemisch der Mol-gattungen H, H_2, H_3, H_4 .... betrachten als ein Gemisch von lauter einatomigen Gasen, für welches also das Verhältnis der spez. Wärmen $c_p : c_v = 5/3$ ist. Beschränkt man sich zunächst nur auf binäre Assoziationen des Grundelementes, also auf H und H_2, so gilt für das Gleichgewicht zwischen H und H_2 die Gleichung $\frac{K}{P} = \frac{(2\triangle - D)^2}{\triangle(D - \triangle)}$, wo K den Diss-grad, $\triangle$ die Dichte bei vollständiger Diss. und D die Dichte im vorliegenden Gleichgewichtszustande bei dem Druck P ist. Setzt man nun $\frac{K}{P} = 4j_1$, so ergibt

1) Z. f. Elektroch. **13**. 551.

Digitized by Google

sich $H' = 28{,}99 \cdot D = 2H(j_1 + 1 \pm \sqrt{j_1[j_1+1]})$, wo H' das scheinbare Mol-gewicht des vorliegenden Gasgemisches ist. Treten nun noch die Assoziationen H_4 auf, so ergibt sich das scheinbare Molgewicht H'' dieses Gasgemisches ganz analog zu

$$H'' = H'(j_2 + 1 \pm \sqrt{j_2[j_2+1]})$$
$$= 2 \cdot H(j_1 + 1 \pm \sqrt{j_1[j_1+1]}) \cdot (j_2 + 1 \pm \sqrt{j_2[j_2+1]}).$$

In dieser Weise kann man nun für die höheren binären Assoziationen fortfahren. Bei der Überführung der versch. Zustände H, H', H'' ... ineinander führt Vf. die Zustandsänderungen nun so aus, daß die entsprechenden j-Werte konst. bleiben. Derartige Zustandsänderungen bezeichnet Bernoulli als „isolytische Zustandsänderungen". Er zeigt dann auf thermodynamischem Wege mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes und des Massenwirkungsgesetzes, daß $j_1 = j_2 = j_3 \ldots = \frac{C_v}{C_v - C_p} = -\frac{3}{2}$ ist. Damit ergibt sich dann die allgemeine Gleichung

$$A_{p,q} = \left(\frac{-1-\sqrt{3}}{2}\right)^p \cdot \left(\frac{-1+\sqrt{3}}{2}\right)^q,$$

wo p und q zwei beliebige ganze, pos. oder neg. Zahlen sind. Als Rekursionsformel geschrieben, lautet diese Gleichung

$$A^2_{\nu+1} + A_\nu \cdot A_{\nu+1} - \frac{A^2_\nu}{2} = 0,$$

wo ν eine ganze Zahl ist. Vf. läßt nun p und q die Reihe der ganzen pos. und neg. Zahlen durchlaufen und bestimmt die Werte bis 240. In diesem System fallen nun 63 Zahlen sehr nahe mit Atomgewichten zusammen. Um eine noch größere Mannigfaltigkeit und Auswahl an Zahlen für die übrigen Atomgewichte zu haben, macht Bernoulli die weitere Annahme, daß in den betrachteten Systemen auch ternäre Assoziationen H_3, H_6, H_{12} ... vorkommen, ferner H_9, H_{18}, H_{36} ... Vf. erhält so von 1,01039 bei 274,32 ein System von 333 Zahlen, die zum Teil mit den Atomgewichten recht nahe, zum Teil aber auch gar nicht zusammenfallen.

Trotz des schönen zugrunde liegenden Gedankens glaubt der Berichterstatter den wissenschaftlichen Wert der Bernoullischen Untersuchung nicht allzu hoch veranschlagen zu dürfen. Durch die durch nichts begründete Annahme von möglichst viel Assoziationen, deren Anzahl nur durch das Bedürfnis nach einer ausreichenden Auswahl von Zahlen bestimmt wird, erhält Bernoulli eine sehr große Anzahl von Werten, unter denen dann natürlich auch versch. mit Atomgewichtszahlen mehr oder minder zusammenfallen. Zwischen

Digitized by Google

6,5 und 7,5 z. B. liegen die Zahlen 6,57, 6,66, 6,72, 6,80, 6,89, 6,96, 7,04, 7,14, 7,21, 7,29, 7,39 und 7,47, also 12 Werte. Daß einer dieser Werte mit der Atomgewichtszahl des Li 7,03 nahe zusammenfällt, hat dann nichts Überraschendes. Andererseits weichen diese kinetischen Atomgewichte häufig nicht unbeträchtlich von sehr genau bestimmten ab: Ba = 137,4, kinet. 137,160; Br = 79,96, kinet. 79,600; Ca = 40,1, kinet. 40,356 usw.

Wenn die Bernoullische Arbeit auch himmelhoch über den Rechenkunststücken der meisten früheren Bearbeiter dieses Gebietes steht und wohl einen guten Kern enthält, so läßt sie doch die den Chemiker am meisten interessierenden Fragen nach der Ursache der Periodizität usw. bisher gänzlich ohne Antwort.

Es sind noch einige andere spekulative Betrachtungen zu erwähnen, die aber vor einer eingehenden Kritik nicht standhalten können. H. Collins[1] betrachtet die Elemente als Multipla des Wasserstoffes. Die Abweichungen von entsprechenden multiplen Wasserstoffatomgewichtszahlen werden durch „kondensiertes Protyl“ erklärt. W. D. Verschoyle[2] berechnet die Atomgewichte nach der Formel $A = mx + (m+n)y$, wo $x = 16$ und y gleich dem Atomgewichte des ersten Elementes der betreffenden Gruppe ist. m ist die Nummer der Gruppe und n eine pos. oder neg. Zahl von 0 bis 5. Zur „Erklärung“ nimmt Vf. an, daß die Atome aus Gruppen bestehen, von denen die eine das Atomgewicht 16 besitzt, und daß die α-Teilchen das Atomgewicht 2 haben. Dann ergibt sich z. B.: $H_2O + 2\alpha = (16+4) + H_2 = \text{Neon} + H_2$, oder $Cu + 2a = Ar + Na + Li$. Dieses α-Teilchen mit dem Atomgewichte 2 (Rutherford), das „Alphon,“ hat auch A. van den Broek[3] nicht ruhen lassen. Er betrachtet das Alphon als Urelement und baut die übrigen daraus auf. Die Abweichungen dieser ganzzahligen Multipla von den wirklichen Atomgewichten vermag auch er nicht zu eliminieren. Er betrachtet die Elemente als sekundäre Abänderungen von Aggregaten von Alphonen. A. Minet[4] ordnet 79 Elemente nach steigenden Atomgewichten und bezeichnet sie mit den entsprechenden Ordnungszahlen x von 1—79. Trägt er dann die Atomgewichte y in den entsprechenden Punkten auf, so erhält er von $x = 2$ (He) bis $x = 20$ (Ca) eine Gerade $y = 1{,}986 \cdot x$. An diese Linie schließt sich von $x = 20$ (Ca) bis $x = 79$ (U) die Parabel $y = x^{1{,}23}$ an. Die Abweichungen sind aber an einzelnen Stellen recht beträchtlich und veranlassen den Vf. zu allerlei Betrachtungen.

1) Chem. N. **96.** 176. 2) Ib. **96.** 197. 3) Ann. Phys. (4) **23.** 199.
4) C. r. **144.** 428.

Digitized by Google

Man darf auch nach ihm die Atome eines Elementes nicht einfach als die Summe von Atomen eines Urstoffes auffassen, sondern muß, wie schon Berthelot ausgeführt hat, dabei noch gewisse Kondensationen annehmen. Dadurch werden die Abweichungen allerdings auch nicht erklärlicher. Sehr niedliche Rechenkunststücke führt Delauney[1] aus. Er berechnet die Atomgewichte nach der Formel $A^2:n$, wo A und n ganze Zahlen sind. Die Verwandtschaft der einzelnen Elemente kommt hier merkwürdigerweise in den Divisoren zum Ausdruck, die in diesem Falle gleich, annähernd gleich oder progressiv fortschreitend sind. Falls die Divisoren aber durchaus nicht gleich, annähernd gleich oder progressiv fortschreitend sein wollen, so hilft Delauny ihnen mit der Formel $(A \cdot a)^2 : n a^2$ etwas nach und erreicht so auch allerlei Übereinstimmungen, wie z. B. $Cl = 45^2:57$, $Br = 85^2:57$, $F = 19^2:19$ und $Br = 39^2:19$.

J. Monckmann[2] hat die Atomgewichtstafel von Lothar Meyer etwas umgestaltet, indem er als Ordinaten nicht die Atomvolumina, sondern die Tangenten der Winkel benutzt, welche die Meyerschen Kurven mit der Atomgewichtsachse bilden, d. h. die Größen $\frac{dV}{dA}$. Vf. erhält so eine Schar konz. Kurven, die symmetrisch zu einer Nullachse liegen und die er in drei Gruppen teilt, in exionische, zentrale und endionische. Aus diesen Kurven liest Monckmann eine große Anzahl physik. und chem. periodischer Eigenschaften der Elemente heraus.

C. E. Stromeyer[3] hat in Anlehnung an Stoneys logarithmische Spirale die „mittleren Positionen“ der Mendelejeffschen Gruppen der chem. Elemente auf Grund einer empirischen Formel berechnet. Ein wesentliches Ergebnis ist nicht zu verzeichnen.

Valenzlehre.

Mit Hilfe geometrischer Betrachtungen suchen W. Barlow und W. J. Pope[4] eine Erklärung der Natur der Valenz zu geben und einen Zusammenhang zwischen chem. und kristalliner Struktur darzulegen. Zu diesem Zwecke stellen sich die Vff. die Atome im verbundenen Zustande als „Wirkungssphären“ vor und untersuchen, in welcher Weise diese sich homogen und symmetrisch dicht aneinander lagern können, daß sie entsprechende Bilder kristalliner Stoffe geben. Aus den geometrischen Eigenschaften solcher dichter Kugelhaufen

1) C. r. **145.** 1279 2) Chem. N. **95.** 5. 3) Nature **75.** 431.
4) Proceed. Chem. Soc. **22.** 264; J. chem. Soc. **89.** 1675; Chem. N. **96.** 79.

Digitized by Google

ergibt sich dann, daß die Elementaratome durch „Wirkungssphären“ dargestellt werden können, deren Volumina ihrer Wertigkeit direkt proportional sind. Derartige Kugelhaufen lassen sich weiter in Einheitsgrößen zerlegen, die mit den chem. Molekeln identisch sind und in ihrer Größe und Symmetrie den Elementen der kristallisierten Stoffe entsprechen. Die Vff. führen am Benzol, Triphenylmethan, Naphtalin, Anthracen und ihren Abkömmlingen eine Reihe von Berechnungen durch, aus denen hervorgeht, daß die aus den berechneten „Wirkungssphären“ sich ergebenden Konfigurationen mit den chem. und kristallographischen Daten im Einklang stehen. Sie geben ferner eine Erklärung für die Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der p-, m- und o-Substitution. Schließlich sind die Vff. imstande, auch die Erscheinungen der Mehrwertigkeit, der Tautomerie, der Isomerie und der zwei- und dreifachen Bindungen aus ihrer Theorie abzuleiten.

Die Theorie der Vff. hat den Fehler, daß sie sich auf den kristallisierten Zustand beschränkt. Der Übergang in den flüssigen und gar erst in den gasförmigen Zustand, bei dem keine Änderung der chem. Eigenschaften, z. B. bei der Substitution, stattfindet, bleibt ohne Erklärung.

D. L. Chapman[1] weist auf eine Schwierigkeit der Theorie der Valenz von Barlow und Pope hin. Er zeigt an einem Vergleich der Komplexe CH_4 und $\frac{C_2H_6}{2} = CH_3$, daß man aus den Annahmen der Vff. versch. Resultate ableiten kann und daß sie nicht ausreichend sind für den Beweis, daß die Valenz proportional dem Vol. sei. Den gewichtigen Einwand, daß im Methan zwei Wasserstoffsphären vom Vol. 1 dieselbe Funktion ausüben wie eine im Äthan, suchen Barlow und Pope[2] durch allerlei Deutungen und Hinweise zu entkräften.

Zu dem Satze, daß die Valenz mit dem Vol. in enger Beziehung steht, kommt auch J. Traube[3] auf Grund eines größeren Materiales, bei dem allerdings die kristallographische Seite nicht weiter berücksichtigt ist. In der ersten Abhandlung entw. J. Traube den Begriff der Refraktionsstere. Stellt man die Molekularrefraktionen M_α von beliebigen org. Substanzen, die C, H, O, N, P, B und Si enthalten, für die Wasserstofflinie α zusammen und dividiert diese Werte durch die Summen der Valenzen im Molekül, so erhält man einen Quotienten, der sich bei den versch. Verbb. mit geringen Abweichungen um 0,787 bewegt und der als Refraktionsstere bezeichnet

1) Proceed. Chem. Soc. **22**. 320. 2) Ib. **23**. 15.
3) Berl. Ber. **40**. 130, 723, 734. Ann. Phys. (4) **22**. 519.

Digitized by Google

werden soll. Nur bei stark assoziierten Verbb. weicht die Stere von dem Mittelwerte merklich ab. „In den org. Verbb., bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff (sowie auch teilweise Phosphor, Bor und Silicium), stehen die Atomrefraktionen in einfachen multiplen Verhältnissen. Dieselben verhalten sich annähernd wie die Wertigkeiten 1 : 2 : 3 : 4 : 5 der betreffenden Atome.“ Dieser Satz ist aber nur ein Grenzgesetz. In homologen Reihen nimmt die Refraktionsstere mit wachsendem Molekulargewichte etwas ab, da das erste C- wie auch H-Atom, das in das Molekül eintritt, einen größeren Raum einnimmt als die folgenden. Auch bei isomeren Verbb. zeigen sich Verschiedenheiten, da der Raum eines Atomes sich von Stoff zu Stoff innerhalb gewisser Grenzen ändert und um so kleiner ist, je größer die Affinität zu den benachbarten Atomen ist. Im Gegensatz zu Brühl findet Vf., daß auch die Ringbildung die Refraktion etwas beeinflußt und sie infolge der Ringspannung verkleinert. Verbb. mit gleicher Valenzzahl haben gleiche Sterenzahl und folglich auch gleiche Molekularrefraktion, wie z. B. Propylalkohol und Propionsäure mit 17,42, oder Äthyläther mit 22,31 und Äthylacetat mit 22,14, oder wie Butyraldehyd 20,52 und Glycerin mit 20,41. J. Traube zieht nun rückwärts wieder einen Schluß auf die Wertigkeit der Elemente und hält Sauerstoff nur für zweiwertig, nicht aber für vierwertig. Indessen ist in der Tabelle keine Verb. mit sog. vierwertigem Sauerstoff enthalten, so daß die Probe noch aussteht. Andererseits hat Brühl doch im Wasserstoffsuperoxyd das eine Sauerstoffatom auf Grund der Refraktion als vierwertig bezeichnet. Ob die Assoziation des Methylalkohols usw. auf die Tetravalenz des Sauerstoffes zurückzuführen sein dürfte, ist bisher nicht untersucht worden. Da in diesem Falle die Steren der betreffenden Verbb. zu klein ausfallen würden, Methylalkohol 0,680, so glaubt Traube die Annahme bestreiten zu müssen.

Nach seinen früheren Arbeiten unterscheidet Traube bei sämtlichen Aggregatzuständen 1. das mol. Kovol., welches der van der Waalschen Größe $v - b$ entspricht, 2. die Außenräume der Atome, die der Größe b entsprechen, und 3. die Innenräume oder das Kernvol. der Atome, d. h. der Raum, welchen die eigentliche Masse der Atome als solche einnimmt. Nach den Theorien von Clausius-Mosotti-Exner ist nun die Molekularrefraktion $\frac{\mu^2-1}{\mu^2+1} \cdot \frac{m}{d}$ ein annäherndes Maß der Innenräume der Atome, und nach der Theorie von van der Waals ist der Außenraum proportional dem Innenraume und bei der kritischen Temp. viermal so groß als der letztere.

Digitized by Google

Da nach J. Traube b_k annähernd viermal so groß ist als die Molekularrefraktion, so muß man die Molekularrefraktion auch als ungefähres Maß der Innenräume der Atome ansehen. Traube nimmt nun weiter an, daß das dem Innenraume der Atome (in roher Annäherung) proportionale atomare Kovol. im Sinne der Elektronentheorie der Elektronenraum ist. An jeder Valenzstelle soll sich nun ein Elektron oder eine gewisse, gleich große Summe von Elektronen befinden, was Vf. mit dem Ausdruck Valon bezeichnen will. In den org. Verbb., die aus H, O, C, N, P, B, Si bestehen, stehen die Innenräume der Atome in einfachen multiplen Verhältnissen. Ihre Größe ist proportional der Anzahl von Valonen (Elektronen), welche das Atom umgeben. Traube kommt dann im Anschluß an den Gedanken J. J. Thomsons, daß die Atome aus Elektronen aufgebaut sind, zu der Schlußfolgerung, daß der Raum, welchen ein Valon innerhalb der versch. Verbb. einnimmt, stets gleich groß ist. Unter der Bedingung, daß der Valonendruck, welcher die Valonen im Atom zusammenhält, in den versch. Verbb. gleich groß ist, kann man den Satz von Avogadro auch auf das Innere des Atoms anwenden. Andernfalls zeigen sich Abweichungen aus ganz entsprechenden Gründen wie bei den Gasen, und man kann ohne weiteres van der Waals' Gleichung auch für das Atominnere als gültig annehmen, wenn anstatt des inneren Druckes der Valonendruck eingeführt wird. Nimmt man nun an, daß der Sitz der Valonen das atomare Kovol. ist, so kommt man zu dem Schluß, daß der atomare Valonenraum (Elektronenraum) im Einklang mit van der Waals' Theorie annähernd proportional dem Innenraume des Atoms ist und daß die Atom- und Valonenräume der versch. Elemente in annähernd multiplen, durch die Wertigkeit der Atome gegebenen Verhältnissen stehen. So ergibt sich, daß die Valenz eines Atomes eine einfache Funktion des Vol. ist, in Übereinstimmung mit der Folgerung aus der anders basierten Theorie von Barlow und Pope.

In der zweiten Abhandlung zieht J. Traube die ungesättigten Verbb. heran. Er zeigt, daß das Inkrement, die Differenz zwischen dem Werte $\frac{M_\alpha}{0{,}787}$ und n, mit der Zahl der Doppelbindungen wächst. Die betreffenden, mehrfach gebundenen Kohlenstoffatome nehmen also ein größeres Innenvol. ein, als bei einfacher Bindung.

Aus einer Zusammenstellung geht ferner hervor, daß das Fluor sich mit einer Valenz dem Sterengesetze fügt. Das Chlor hat ein Vol., welches einer maximalen Siebenwertigkeit entspricht. Daher versteht Traube, warum das siebenwertige Chlor dem siebenwertigen

Digitized by Google

Cyan so ähnlich ist. Durch weitere Betrachtungen zeigt Vf., daß die Stere des Valonenraumes da am größten ist, wo die Stere des Innenraumes am kleinsten ist, und umgekehrt. Es entspricht einer Vergrößerung des Innenraumes eine Verkleinerung des Elektronenraumes. Dem äußeren Affinitätsdrucke, welcher die Atome verbindet und die Elektronenräume kontrahiert, widersetzt sich offenbar ein vom Innern des Atoms nach außen wirkender Atomdruck, welcher eine Expansion des Atominnern zur Folge hat. Ferner wird der Satz aufgestellt, daß eine Fl., gleichgültig ob assoziiert oder nicht, dann siedet, wenn die mol. Kovolumina den Valenzzahlen direkt, die inneren Drucke denselben somit umgekehrt proportional sind. Ferner sollen die assoziierten Stoffe bei 0°, also bei gleicher Temp., kleinere mol. Kovolumina haben als die nicht oder weniger assoziierten Stoffe.

In der dritten Abhandlung kommt Traube zu der Auffassung, daß die sogen. assoziierten Stoffe Verbb. sind, welche unter einem größeren inneren Drucke stehen als die normalen Stoffe.

Eine Beurteilung der Traubeschen Ansichten, die bisher ja nur wenig Anklang gefunden haben, ist recht schwierig. Eine Ausdehnung der van der Waalsschen Theorie auf den festen Zustand hat bisher nicht im Sinne van der Waals gelegen und dürfte sich an dem bisher vorhandenen experimentellen Material noch nicht ausführen lassen. Recht bedenklich ist es ferner, daß sich Traube meistens auf mehr oder minder rohe Annäherungen und Proportionen bezieht, daß seine Grundlagen doch recht unbestimmt und mehrdeutig sind. Begriffe wie Atomdruck, Valonendruck usw. sind vorläufig noch zu wenig greifbar und experimentell verwertbar, als daß die zweifellos geistvollen Annahmen und Hypothesen J. Traubes weiteren Eingang finden und größeren Einfluß ausüben könnten.

Die Beziehungen zwischen Wertigkeit und Atomvolumen behandelt auch Gervaise Le Bas[1]. Er berechnet die Molvolumina der Paraffine nach der Formel $V = (6n + 2)\,S$, und die der Alkohole nach der Formel $V = (6n + 4)\,S$, wo S eine Konst. vom Werte 2,790 und n die Anzahl der C-Atome im Molekül bedeutet. S wird vom Vf. als „Einheitsstere“ bezeichnet und stellt ein Maß für die Atomvol. dar. Dann ist das Atomvol. des Sauerstoffes gleich 2 S, das des Kohlenstoffes gleich 4 S. Le Bas versucht diese Beziehungen aus der Theorie von Barlow und Pope abzuleiten und prüft die Theorie dann an seinem Material.

---

1) Proc. Chem. Soc. **22.** 322; J. Chem. Soc. **91.** 112.

Digitized by Google

In einer zweiten Abhandlung[1] zeigt Le Bas, daß die Dichten der Paraffine in gleichen Abständen vom Schmelzpunkte gleiche Bruchteile ihrer Dichten am Schmelzpunkte sind. Er betrachtet daher die Schmelzpunkte als korrespondierende Punkte. Zwischen dem Gesetze der additiven Volumina und dem der korrespondierenden Zustände scheinen Beziehungen vorhanden zu sein. Die additive Vol-gesetzmäßigkeit der Paraffine gilt nur in den korrespondierenden Zuständen genauer. Die Abweichungen von beiden Gesetzen scheinen einander parallel zu gehen. Ebenso wie das Mol-volumen ist auch das Verhältnis der kritischen Temp. zum kritischen Drucke ungefähr proportional der Wertigkeitszahl $(6n + 2)$ der Verbb. Dasselbe gilt auch für die Mol-voll. und daher auch für die Mol-refraktionen. Alle diese Beziehungen lehren, daß die Wertigkeit eine Eigenschaft der Atomvoll. ist. Die Annahme eines Kovolumens nach J. Traube ist überflüssig.

In einer dritten Abhandlung[2] stellt derselbe Vf. eine Beziehung zwischen der Wertigkeit und den Verbrennungswärmen auf, die durch die Formel $(6n + 2) \cdot c = W \cdot c$ wiedergegeben wird. c ist eine Konst., nämlich die Verbrennungswärme eines H-Atoms in großen Kalorien, und besitzt den Wert 26,46.

Über die Berechnung physik.-chem. Konstt. mit Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse hat H. Stanley Redgrove[3] Betrachtungen angestellt, die aber bisher keine praktischen oder theoretischen Ergebnisse gezeitigt haben. Er will bei der Berechnung physik.-chem. Konstt., z. B. der Verbrennungswärmen, nicht nur den einzelnen Atomen, sondern auch den einzelnen Bindungen gewisse konst. Werte zu erteilen. Den Bindungen $C-C$, $C=C$ und $C\equiv C$ entsprachen die Konst. L_1, L_2 und L_3. Ferner möge der Wert für H, an C gebunden, durch H, der für C ohne Rücksicht auf die Bindung durch C bezeichnet werden. Durch Untersuchung je eines Gliedes der Äthan-, Äthylen- und Azetylenreihe lassen sich dann die Werte $2H - L_1 = \beta$, $4H - L_2 = \gamma$ und $6H - L_3 = \delta$ finden. Ferner ist noch $4H + C = \alpha$ gegeben. Man erhält so aus der Reihe der offenen gesättigten Kohlenwasserstoffe $nC + (2n + 2)H + (n - 1)L_1$ die allgemeine Gleichung

$$nC + 2(n + 1 - a - 2b - p)H + (n + p - a - b - 1)L_1 + aL_2 + bL_3 = n\alpha - (n + p - a - b - 1)\beta - a\gamma - b\delta.$$

Berechnet man mit Hilfe der Thomsenschen Verbrennungszahlen die einzelnen Werte für die Verbrennungswärme, so kann man sie

1) Phil. Mag. (6) **14**. 324. 2) Proc. Chem. Soc. **23**. 134.
3) Chem. N. **95**. 193.

Digitized by Google

zur Bestimmung komplizierter Verbb. benutzen. Der Thomsensche Wert 788 Cal für Benzol ist dann in Übereinstimmung mit dem nach der Clausschen Diagonalformel und mit dem nach dem Ladenburgschen Schema berechneten, nicht aber mit dem aus der Kekuléschen Formel bestimmten. Indessen ist zu beachten, daß bei Ringbildungen auch etwas andere Werte für die Einzelkonstt. auftreten können.

Aus dieser letzten Bemerkung ergibt sich schon, daß die Darlegungen Redgroves bisher nur in sehr kleinem Umfange giltig sind.

In einer zweiten Abhandlung[1] gibt Redgrove eine Anzahl thermochem. Berechnungen. Aus den Thomsenschen Werten erhält er die Konstt. $\alpha = 210{,}8$ cal, $\beta = 52{,}5$ cal, $\gamma = 89$ cal, $\delta = 113$ cal. Gegen die Arbeit von G. Le Bas, der zwischen Verbrennungswärme und Wertigkeit Beziehungen gefunden zu haben glaubte, werden Einwendungen gemacht, die zu einer Polemik zwischen den beiden führen.[2]

In einer letzten Abhandlung[3] versucht Redgrove aus den angegebenen Konstt. die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe zu berechnen.

In das Wesen der Valenz sucht Walter Peters[4] tiefer einzudringen, indem er die Valenz eines Elementes rechnerisch in Beziehung zu anderen Konstt. desselben oder von dessen Verb. zu setzen sucht, wie es ja auch Barlow und Pope, Traube, Le Bas und Redgrove versucht haben. Peters nimmt an, daß in jedem Molekül zwei Kräfte entgegenwirken. Beim absoluten Nullpunkt ist nur die eine Kraft wirksam, die Affinität, die in der Anziehung zwischen den elektrischen Ladungen der Atome besteht. Oberhalb -273^0 macht sich die Wärme in Gestalt von Schwingungen der Atome im Molekül bemerkbar, so daß mit steigender Temp. die Affinitäten immer schwächer werden. Dieser Schluß ist nicht zutreffend, da die Affinität mit der Temp. auch wachsen kann und gegebenenfalls ein Maximum durchläuft. Die Valenz erscheint nunmehr als jener Teil der Affinität eines Atoms, den die obwaltenden Umstände (Druck und Temp.) gegenüber anderen Atomen zur Betätigung gelangen lassen, oder kürzer ausgedrückt: als die durch Druck und Temp. sowie die Affinitäten der anderen Atome des Moleküls variierte Affinität, die gegenüber anderen Atomen tatsächlich zur Wirkung kommt. Affinität ist nach Peters also die Bezeich-

1) Chem. N. **95**. 301. 2) Proc. Chem. Soc. **23**. 134; Chem. N. **96**. 136.
3) Chem. N. **96**. 188. 4) Z. f. Elektroch. **13**. 657.

Digitized by Google

nung für die absolute, Valenz jene für die relative Größe. Vf. zieht ferner das Poissonsche Verhältnis der spez. Wärmen der Gase c_p/c_v heran und folgert: Wenn zwei ideale Gase in den Anzahlen ihrer Atome, den Mol-wärmen und den Poissonschen Koeff. bei denselben Tempp. übereinstimmen, so ergeben die hierbei auftretenden Valenzzahlen ihrer Atome die gleiche Summe. Die von Peters aufgestellte Tabelle bestätigt diese Regel indessen nur mangelhaft.

Eine eigentümliche Theorie der chem. Verbb. scheint M. Teplow[1] aufgestellt zu haben, die er als Knotentheorie bezeichnet. In einer Veröffentlichung stellt er Berechnungen der Knotenstrukturen chem. Verbb. an. Die russische Sprache des Originals gestattet dem Berichterstatter kein näheres Eingehen.

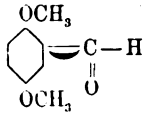
In einer interessanten Abhandlung über die Teilbarkeit der Valenz[2] sucht H. Kauffmann eine Beziehung zwischen der Fluoreszenz org. Substanzen und den Bindungsverhältnissen gewisser darin enthaltener Gruppen aufzudecken. Er führt die Lumineszenz der org. Stoffe auf das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen zurück, die er als Luminophore bezeichnet. In den fluoreszierenden Verbb. müssen neben den Luminophoren noch gewisse andere Gruppen, die Fluorogene, vorhanden sein, welche die Lumineszenz in die Fluoreszenz umwandeln. Nach Kauffmann sind nun starke Fluorogene zugleich auch starke Chromophore, und er schließt, daß die sehr starken Chromophore, wie sie in den kräftigsten Fluorogenen vorliegen, bei ihrer Bindung an den Benzolring sehr viel Partialvalenz beanspruchen, und zwar um so mehr, je höher der Grad ihrer chromophoren Wirkung ist. Er teilt nun die Chromophore in zwei Klassen. Die Chromophore der ersten Art sind dadurch charakterisiert, daß sie, gekettet an gewisse Ringe, etwa an den Benzolkern, um so wirksamer sind, je mehr Partialvalenz bei ihrer Verkettung in Anspruch genommen ist. Zu diesen Chromophoren gehören die Fluorogene. Die Chromophore der zweiten Art sind dadurch gekennzeichnet, daß die größte Wirksamkeit keineswegs durch den maximalen Verbrauch an Partialvalenz bestimmt ist. Ihre Wirksamkeit kann steigen, wenn die Beanspruchung an Partialvalenz sinkt. Vf. bezeichnet diese letzteren Chromophore, welche also Farbe entw., ohne Partialvalenz zu beanspruchen, als selbständige Chromophore, die anderen aber, die erst nach Verkettung mit

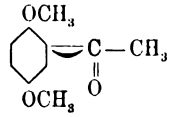
---

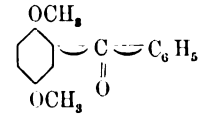
1) Ref. nach Chem. Centr. **1907**. II, 1371.
2) Berl. Ber. **40**. 2341.

Digitized by Google

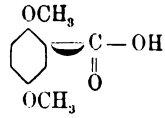
Partialvalenz abgebenden Gruppen Farbe erzeugen, als unselbständige Chromophore. Die selbständigen Chromophore vermögen schon in der aliphatischen Reihe Farbe hervorzurufen, wo ihnen keine Partialvalenz zur Verfügung steht. Die unselbständigen Chromophore wirken hauptsächlich in der aromatischen Reihe. An einem größeren experimentellen Material sucht Kauffmann nun zu beweisen, daß bei den Äthylenverbb. eine größere Beanspruchung der Partialvalenz die Farbe steigert und in den betreffenden Verbb. trotz ihrer Farbe Fluoreszenz hervorruft. Die Ermittlung des Fluoreszenzvermögens geschah mit Hilfe einer Hg-Lampe, deren Licht durch Vorschalten blauer Glasscheiben filtriert wurde. Hinter diesen treten gelbe bis rote Fluoreszenzerscheinungen mit großer Schärfe und oft feurigem Glanze hervor. Mit sinkender Temp. wird die Fluoreszenz intensiver und öfters rückt auch ihre Farbe größeren Wellenlängen zu. Als Beispiel seien folgende drei Verbb. aufgeführt, bei deren Formeln nur die Valenzen hervorgehoben sind, die für das vorliegende Problem von Bedeutung sind. Ein dickerer Bogen bedeutet eine stärkere, ein dünnerer eine schwächere Beanspruchung der Valenz.

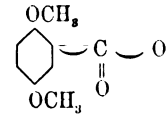

I.


II.


III.

Bei I, dem 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, und bei II, dem 2,5-Dimethoxyacetophenon, kann die freie Valenz des C-Atoms der Carbonylgruppe ungehindert auf den Hydrochinonring wirken. Daher fluoreszieren beide, der Aldehyd jedoch leichter als das Keton. Bei III, dem 2,5-Dimethoxylbenzophenon, wird die freie Valenz dieses C-Atomes aber auch von dem Phenylrest beansprucht und muß sich daher teilen. Hier ist das Carbonyl mit weniger Valenz an den Hydrochinonrest gebunden, und diese Verb. fluoresziert daher nicht in sichtbarer Weise. Auch die Ionisation soll nach Kauffmann geeignet sein, eine Verschiebung der Valenzverhältnisse im Molekül hervorzurufen.


Undiss. Molekül.


Anion.

Durch die Ionisation vermindern sich demnach die fluorogenen Eigenschaften des Moleküls. Infolge der Lostrennung des H'-Ions

Digitized by Google

wird im Hydroxylsauerstoff des Anions eine Valenz in Freiheit gesetzt; bindet diese einen Teil der Partialvalenz des Carboxylkohlenstoffs, so bleibt für die Verkettung dieses Atoms mit dem Hydrochinonrest ein kleinerer Betrag an Valenz übrig als im Falle der undiss. Carbonsäure. Außer auf die Fluoreszenz übt die Ionisation d. h. Salzbildung, auch auf die Körperfarbe einen Einfluß aus. Es scheint, daß ganz allgemein die Carboxylgruppe und die sie enthaltenden Chromophore infolge von Ionisation eine erhebliche Einbuße ihrer chromophoren Wirksamkeit erleiden. Hier liegt vielleicht ein Bindeglied zwischen der Ionentheorie und der Thieleschen Lehre von der Partialvalenz vor.

Diese Annahme von der Teilbarkeit der Valenz sucht H. Kauffmann auch zur Erklärung der sterischen Hinderung heranzuziehen[1], welche nach der üblichen Vorstellung auf eine Raumversperrung durch benachbarte Atome zurückzuführen ist. „Die Valenzstriche zwischen zwei Atomen sind nach der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz nichts anderes als das abgekürzte Symbol eines Kraftliniensystems. Durchkreuzen sich mehrere solcher Systeme oder liegen sie dicht beieinander, so tritt eine wesentliche Abänderung in der Lage und der Gestalt der Kraftlinien ein. Wir sind aber berechtigt, bei Ortho-Substituenten eine große, gegenseitige Beeinflussung der Kraftlinien anzunehmen. Während nun die ältere Auffassung die Rk-hinderung hauptsächlich auf den vom Ortho-Substituenten eingenommenen Raum zurückführt, sieht die sich neu darbietende Anschauung von diesem Raum mehr oder weniger ab und weist den Kraftlinien die erste Schuld zu. Solche Überlegungen zeigen, daß sich auf dem Wege des Studiums sterischer Hinderungen ein Ausblick über die gegenseitige Einwirkung der durch die Valenzstriche dargestellten Kraftliniensysteme eröffnet."

Wenn die Valenz eine Funktion des Vol. wäre (Traube, Barlow-Pope), so würde die Untersuchung der sterischen Hinderungen auf quantitativem Wege (Rk-gschww.) vielleicht gestatten, dem Problem der Teilbarkeit der Valenz quantitativ näher zu treten.

Eine Valenztheorie, die in einzelnen Punkten stark an die Abeggsche Theorie erinnert, ist von N. Morossow[2] entw. worden. In jeder Horizontalreihe des periodischen Systems soll die Summe der Attraktionspunkte eines jeden Elementes für elektronegative (n) und elektropositive (m) Partikeln (Elemente) konst. sein, und zwar

1) Berl. Berl. **40**. 3999.

2) Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesell. **38**. 481. Ref. nach Chem. Centr. **07**. I. 1718.

Digitized by Google

soll $N = n + m = 8$ betragen. Dementsprechend wäre z. B. für Li — $n = 1$, $m = 7$, für N — $n = 5$, $m = 3$, für F — $n = 7$, $m = 1$ usw. Die Zahl der freien, unbesetzten Attraktionspunkte für elektropositive Partikeln einer chem. Verb. soll die Anzahl der Wassermolekeln bestimmen, die diese Verb. im kristallinischen Zustande zu binden vermag. Die unvollständige Hydratation wird auf Polymerisation der Salzmoleküls mittels der freien Attraktionspunkte zurückgeführt.

Nachdem G. Tammann[1] bei seinen Untersuchungen über binäre Legierungen eine größere Anzahl von Verbb. zwischen Metallen aufgefunden hat, ist er jetzt in der Lage, die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbb. zu bilden, näher zu betrachten. Er stellt auf Grund seines Materials folgende Regeln auf. 1. Die aufeinander folgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engern Sinne bilden untereinander keine Verb. Nur BrJ bildet die einzige Ausnahme, wenn man die Elemente einer natürlichen Gruppe im engern Sinne in Betracht zieht, zu denen die Elemente der beiden ersten kleinen Perioden nicht zu zählen sind. 2. Die Glieder einer natürlichen Gruppe im engern Sinne bilden mit einem beliebigen Elemente entweder sämtlich Verbb., oder keines der Elemente dieser Gruppe verbindet sich mit diesem Elemente. Eine Ausnahme dieser zweiten Regel ist F, welches mit O keine Verb. eingeht, obwohl die anderen Halogene dies tun. Auch Pb scheint zu den Ausnahmen zu zählen, da es wohl mit Au, nicht aber mit Ag und Cu Verbb. liefert. Diese beiden Tammannschen Regeln entsprechen einer von Kayser und Runge und von Rydberg aufgefundenen Regel, nach der die Linien des Spektrums mit wachsendem Atomgewicht in einer natürlichen Gruppe im engern Sinne nach dem roten Ende des Spektrums hinrücken, und ferner die Differenz ν der Schwingungszahlen einer Doppellinie dem Quadrate des Atomgewichtes proportional ist. Diese Analogie im Aufbau der Spektren der Elemente hat man dahin gedeutet, daß auch der Aufbau der Atome ein analoger ist. Damit ist es erklärlich, daß sich Systeme von ganz analogem Bau ein und demselben System gegenüber gleich verhalten, insofern als sie sich entweder alle mit dem fremden System verbinden oder nicht verbinden werden. Analog aufgebaute Atome werden sich untereinander nicht verbinden, wenn die Atome ein und desselben Elementes unter sich keine Verbfähigkeit besitzen, wie es bei den Edelgasen und den Metallen zu-

1) Z. anorg. Chem. **49**. 113.

Digitized by Google

trifft, die im Gaszustande einatomig sind. Daher geben auch ganz analog gebaute Atome versch. Metalle untereinander keine Verb. In einer zweiten Abhandlung[1] hat G. Tammann diese beiden Regeln durch vermehrtes Material, durch etwa 100 Metallverbb. stützen können. Er weist darauf hin, daß die „Salzvalenzen" sich häufig in ganz anderer Weise äußern als die Valenzen zwischen den Metallen, unter denen recht merkwürdige Verbb. wie z. B. $NaZn_{12}$, $NaCd_5$, $FeZn_7$ usw. vorkommen.

Bei einer Betrachtung der Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbb. oder Mischkristalle bilden zu können, weist G. Tammann[2] auf den Isomorphismus der Elemente hin. Nach dem Mitscherlichschen Postulate bilden nur chem. analog gebaute Körper miteinander Mischkristalle. Wie nun die Regelmäßigkeiten der Spektra wahrscheinlich machen, liegen in den natürlichen engern Gruppen der Elemente analog gebaute Stoffe vor, so daß man hier Neigung zur Milchkristallbildung erwarten darf. Wie Tammann an der Hand seines Versuchsmaterials über binäre Legierungen zeigt, trifft dies auch zu. Andererseits stimmt dies Verhalten auch mit dem schon früher ausgesprochenen Satze, daß die Glieder einer engern Gruppe keine Verbb. liefern. Tammann stellt dann auch die Regel auf, daß das Element mit dem höheren Schmelzpunkt im Kristallzustande immer mehr von dem Elemente mit dem niedern Schmelzpunkt zu lösen vermag, als dieses von jenem. Während aus den binären Schmelzen die Metalle mit hohem Schmelzpunkt in der Regel nicht als reine Kristalle, sondern als Mischkristalle auskristallisieren, scheiden sich die Metalle mit niedrigen Schmelzpunkten in der Regel als praktisch reine Kristalle aus. Wenn die Schmelzpunkte beider Metalle hoch liegen, tritt häufig lückenlose Mischbarkeit auf. Bestimmender als die chem. Analogie auf die Fähigkeit der Elemente, Mischkristalle zu bilden, ist die Temp. der Kristallisation.

Zum Schluß seien noch zwei historische Überblicke erwähnt. A. Werner[3] gibt eine zusammenfassende Darst. über seine Theorie und Scheiber[4] bietet in einem sehr sorgfältigen Aufsatze einen Überblick über die Entw. der Valenzlehre bis auf die jüngste Zeit.

A. Werner[5] hat über seine eignen Untersuchungen und Theorien, über welche hier schon ausführlich[6] berichtet worden

1) Z. anorg. Chem. **55**. 289. 2) Ib. **53**. 446. 3) Chem. N. **96**. 128.
4) Z. angew. Chem. **20**. 1767.
5) Berl. Ber. **40**. 15.
6) Dieses Jahrb. **12**. 87 (1905); **13**. 77 (1906).

Digitized by Google

ist, einen lesenswerten Vortrag von der Deutschen Chem. Gesellschaft gehalten; ein Hinweis an dieser Stelle dürfte wohl genügen.

Von Interesse ist, daß auf der 77. Jahresversammlung der „British Association for the Advancement of Science“ eine Diskussion über die „Konstitution des Atoms“ stattgefunden hat, an der sich Rutherford, O. Lodge, Ramsay, Kelvin, Larmor, Soddy und Schott beteiligten.[1] Auch einer Diskussion über den Valenzbegriff auf derselben Versammlung sei gedacht.

Atomtheorie.

Seitdem Wald versucht hat, die Grundbegriffe und Grundgesetze der Chemie auf nichtatomistischer und hypothesenfreier Grundlage aufzubauen, kommt diese Frage, besonders seit Ostwalds Faraday-Lecture nicht mehr zur Ruhe. Eine recht übersichtliche und klare antiatomistische Darst. gibt F. Riedel.[2] Wenn er aber behauptet, daß der wissenschaftliche Chemiker sein Augenmerk in erster Linie auf das Endprodukt richtet, der technische Chemiker aber auf die Arbeitsweise, so wird er im Lager der physik. Chemiker wohl nur wenig Zustimmung und Verständnis finden. Vf. arbeitet auch mit recht kleinlichen Argumenten gegen die Atomtheorie, wenn er derselben zur Erklärung der Isomerie den Satz in den Mund legt: „Gleich zusammengesetzte Stoffe können doch versch. zusammengesetzt sein. Dieser Satz enthält für jeden Laien einen Blödsinn, nur nicht für diejenigen, die in den Irrgarten der Atomhypothese geraten sind, und das sind wir Chemiker. Mit Mühe und Not erkennt wohl der eine oder andere, daß man hier dem Worte Zus. zweierlei Bedeutung unterlegt.“ Wie Riedel aus dieser nachlässigen Ausdrucksweise, die dem Berichterstatter bisher noch niemals begegnet ist, der Atomtheorie einen Vorwurf machen will, ist wohl nicht ganz klar. Die übrigen Darlegungen schließen sich an Ostwald an, wobei hauptsächlich mit dem Phasenbegriff operiert und das Gesetz der einfachen und multiplen Proportionen abgeleitet wird.

Die Waldsche Ableitung der Proportionsgesetze[3] hat bisher wenig Anklang gefunden. Auch O. Kuhn[4] wendet sich dagegen. „Bei der Rk. $AB + CD = AC + BD$ wird verlangt, daß die beiden binären Verbb. in solchen (also doch wohl stöchiometrischen) Ver-

1) Cfr. z. B. Physik. Z. **8**. 959 u. 963.
2) Z. angew. Chem. **19**. 2113 (1906).
3) Chemikerz. **30**. 963, 978 (1906).
4) Ib. **31**. 688.

Digitized by Google

hältnissen aufeinander einwirken, daß sie eine Wechselwirkung erleiden. Ja, dann ist doch schließlich nichts Wunderbares dabei, wenn bei der mathematischen Behandlung die von vornherein vorausgesetzten stächiometrischen Verhältnisse wieder auftauchen!" Auch O. Kuhn klagt darüber, daß die Waldschen Ausführungen teilweise recht dunkel gehalten sind.

Mit großer Schärfe wendet sich F. Wald[1] gegen die Kuhnschen Einwände und gibt dann noch einmal eine ausführliche Ableitung.

Auch R. Nasini[2] bestreitet, daß die Phasenregel eine Ableitung der stöchiometrischen Grundgesetze der Chemie a priori erlaubt, wenn sie auch erkenntnistheoretisch nicht unwichtig sei und z. B. die Begriffe: chem. Verb., homogene Mischung usw. genauer zu umschreiben ermögliche.

Von der außerordentlichen Bedeutung der Atomhypothese ist W. Kurbatow[3] so überzeugt, daß er sie den mathematischen Axiomen an die Seite stellen möchte. Er weist u. A. darauf hin, daß ohne diese Hypothese die chem. Grundvorstellungen von einer bestimmten Verb., sowie von chem. Atomen und Molekülen gar nicht formuliert werden können.

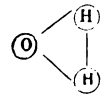
Aus kinetischen Betrachtungen hat O. E. Meyer den Schluß gezogen, daß λ, das Verhältnis der kinetischen Energie der Atome innerhalb des Moleküls (oder kurz die Atomenergie) ε zu $n \cdot K$, wenn n die Anzahl der Atome im Molekül und K die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung des Moleküls (oder die Mol-energie), daß also $\lambda = \frac{\varepsilon}{n \cdot K}$ kleiner als 1 sein müsse. Daraus hatte er weiter gefolgert, daß in Gasen oder in den Gasgesetzen folgenden Dämpfen der auf ein Atom in dem Molekül entfallende Anteil der Energie stets kleiner ist, als die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des Moleküls. Aus den Werten einer großen Anzahl von Gasen für C_p und λ zieht nun Guth. Ensrud[4] den Schluß, daß die Anzahl der Atome keinen Einfluß auf die intramol. Bewegung eines Atomes haben kann, daß diese nur durch die relative Lage, Größe oder Gewichte der Atome bedingt wird. Die relative Lage der Atome ist aber durch die zwischen ihnen wirkenden Kräfte verursacht. Die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte führt Ensrud

1) Chemikerz. **31**. 756, 769.
2) Atti R. Accad. Linc. Rom. (5), **16**. I, 847.
3) J. Russ. Physik. Chem. Gesell. **39**. 1181.
4) Z. physik. Chem. **58**. 257.

Digitized by Google

nun auf das einfache Anziehungsgesetz $\frac{a}{x^n}$ zurück, wobei er annimmt, daß die Atome aus einem Kerne von großer und einer elastischen Hülle von geringer Dichte bestehen. Zwischen dem Kerne und der eigenen Hülle, sowie zwischen den Kernen verschiedener Atome sollen anziehende, zwischen den Hüllen verschiedener Atome aber abstoßende Kräfte wirken. Die zwischen dem Kerne und der eigenen Hülle wirkende Kraft wird dann gleich Null sein, wenn der Kern sich im Mittelpunkte der Hülle befindet, und mit zunehmender Entfernung von demselben wachsen. Da diese Kraft gleich der anziehenden Kraft zwischen den Kernen und der abstoßenden Kraft zwischen den Hüllen sein muß, so ergibt sich dadurch eine exzentrische Lage des Kernes. Diese bedingt ohne weiteres eine geringste Entfernung zwischen den Kernen zweier Atome und daher eine Richtung der größten Kraftwirkung, die sogenannte Valenzwirkung. Befinden sich innerhalb der Hülle statt des einen mehrere Kerne, so ergeben sich ebensoviele Valenzrichtungen.

Die Affinität ist somit nicht als eine besondere Kraft der Atome, sondern als eine in einer gewissen Richtung besonders stark auftretende Wirkung der gleichmäßig im Raume ausstrahlenden Anziehungskräfte des exzentrisch liegenden Kernes zu betrachten. Es müssen daher zwischen sämtlichen Atomen eines Moleküls Kräfte wirken, welche jene in einer ganz bestimmten Lage zusammenhalten. Demnach ist z. B. das Wassermolekül nicht nach der Formel H—O—H aufzufassen, nach welcher beide Valenzen des Sauerstoffes sich gegen je eine Valenz der Wasserstoffatome gesättigt haben, sondern nach der stabilen Formel



Bei dem Zusammenstoß der Moleküle werden die Atome in Schwingungen um ihre Mittellage versetzt. Da eine dauernde Rotation des Moleküls wegen der in allen Richtungen auftretenden Stöße nicht stattfinden kann, so kommen für die Atomenergie nur die in der Verb-linie zwischen dem Schwerpunkt des Moleküls nach dem Mittelpunkte des Atoms fallenden Schwingungen in Betracht. Bezeichnet φ den kleinsten Winkel, den die Stoßrichtung mit obiger Richtung bildet, λ die Energie eines Atoms und K die gesamte Energie des Moleküls, so muß $\lambda = K \cdot \cos^2 \varphi$ sein. Für die Berechnung der Atomenergie ist daher nur der kleinste Winkel,

Digitized by Google

unter welchem das betreffende Atom einen Stoß erhalten kann maßgebend. Aus der spez. Wärme der zweiatomigen Gase kann man umgekehrt die Atomentfernung berechnen. Diese ergibt sich bei den nicht zur Diss. neigenden Elementen gleich dem 2,5-fachen Halbmesser der Atome. Unter Zugrundelegung dieser Entfernung und der relativen Größe und Gewichte der Atome lassen sich nun in einfacher Weise die Lage der Atome und des Schwerpunkts des Moleküls der chem. Verbb. und hiernach der kleinste Stoßwinkel der versch. Atome berechnen. Beispielsweise ergeben sich für Methan und einige seiner Derivate folgende Werte der spez. Mol-wärme:

	CH_4	CCl_4	$CHCl_3$
Beob. . . .	8,796	14,360	16,321
Berechn. . .	9,080	17,930	16,475

Bei einigen anorg. Chloriden ist $\lambda = \frac{\varepsilon}{n \cdot K}$ größer als 1 gefunden worden, und Ensrud schreibt diese abnormen Werte einer unvollständigen Verdampfung zu. Nach H. Crompton[1] ist aber auch eine andere Erklärung möglich Der Berechnung von λ von O. E. Meyer liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die spez. Wärme der Gase von der Temp. unabhängig ist. Dies trifft aber wohl nur in wenigen Fällen zu. Meistens wächst die spez. Wärme mit der Temp. Unter der Voraussetzung, daß e, die Zunahme der Atomenergie, proportional mit der Temp. ansteigt, würde ein Ausdruck

$$C_v = k + \varepsilon T$$

gelten, wo k und ε Konstt. sind und $\varepsilon \cdot T = e$ bei der Temp. T ist. Dieser Ausdruck ist übrigens nahezu identisch mit der von Le Chatelier gegebenen empirischen Formel für die Mol-wärme eines Gases bei versch. Tempp. Macht man nun die Annahme, daß $\varepsilon = {}^1/_2 \varepsilon T^2$ und $K = k \cdot T$ ist, so folgt, da $k = 3$ ist:

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{nK} = {}^1/_2 \frac{C_v - 3}{3n}.$$

Hieraus geht hervor, daß, wenn die spez. Wärme eines Gases in der oben genannten Weise durch die Temp. beeinflußt wird, λ nur halb so groß ist, als es wäre, wenn die spez. Wärme nicht von der Temp. abhinge. Ein derartiger Einfluß würde daher das Verhalten der Chloride ganz normal und jede weitere Annahme überflüssig erscheinen lassen. Natürlich ist vielleicht die Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temp. weniger einfach, als hier angenommen wurde.

1) Z. physik. Chem. 59. 635.

Digitized by Google

In seinen Bemerkungen zur Theorie der Mol-schwingungen[1] verweist G. Heller auf seine Hypothese[2] der Mol- und Rk-schwingungen, nach der von den Atomen Energie aufgenommen und in mol. Oszillation transformiert wird. Die Ausführungen sind nur qualitativer und recht spekulativer Natur, z. T. unklar und, z. B. bei der Polemik gegen die Ostwaldsche Definition der Katalyse, ohne tiefere Kenntnis der tatsächlichen Verhältnisse.

Unter dem befruchtenden Einflusse der radioaktiven Forschungsergebnisse haben auch die Theorien über den Aufbau und die Konstitution der Atome Fortschritte gemacht. Nach J. J. Thomson, Lorentz u. A. besteht ein Atom aus einem pos. geladenen Zentralkörper, um welches neg. geladene, sehr kleine Korpuskeln in großer Anzahl oszillieren. Die Periode eines solchen oszillierenden Korpuskels ist von Langevin berechnet worden, und er hat weiter für das Na-Atom daraus die Wellenlänge des Lichtes erschlossen, welches dieses Korpuskel aussendet. Man erhält so Werte, die im Ultravioletten liegen, und sich in entsprechender Form auch beim Zn, Fe und Cu ergeben haben. An diese Berechnungen knüpft nun H. Pellat[3] an und macht nur drei Grundannahmen: 1. die Bahnen sind kreisförmig; 2. das Atom hat Kugelgestalt; 3. das Gesetz von Coulomb gilt auch innerhalb des Atoms. Vf. zeigt nun, daß unter diesen Annahmen die Wellenlänge $\lambda \leqq 5{,}213 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{A}{D}}$ sein muß, wo A die Atommasse und D die Dichte des Stoffes im festen Zustande bedeutet. Hiernach ergeben sich die größten Wellenlängen der emittierten Lichtstrahlen für Na zu $2{,}54 \cdot 10^{-5}$, für Zn zu $1{,}57 \cdot 10^{-5}$, für Fe zu $1{,}40 \cdot 10^{-5}$ und für Cu zu $1{,}39 \cdot 10^{-5}$ elektrostatischen Einheiten. Die Dämpfe dieser Metalle müßten also Strahlen aussenden, die sehr weit im Ultraviolett liegen, was aber nicht der Fall ist. Daraus zieht nun Pellat den Schluß, daß die zweite Annahme nicht zutrifft und daß das Atom abgeplattete Gestalt hat. Unter dieser Annahme würde λ kleiner werden und gegebenenfalls bis ins Infrarot vorrücken können.

In einer zweiten Untersuchung[4] zeigt Pellat nun aber, daß ein abgeplattetes Atom keinen stabilen Zustand darstellt und daß nur die sphärische Form stabil ist. Demnach muß man annehmen,

1) Z. angew. Chem. **20**. 1693.
2) Lieb. Ann. **332**. 286; Biochem. Z **5**. 346.
3) C. r. **144**. 480.
4) Ib. **144**. 744.

Digitized by Google

daß die dritte Annahme, die Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes, unzutreffend ist. Es muß die Anziehungskraft langsamer als das Quadrat der Entfernung wachsen.

Th. Tommasina hatte Pellat den Einwurf gemacht[1], daß er neben den drei Grundannahmen stillschweigend noch eine vierte benutzt hätte, indem er seinen Betrachtungen ein elektrisch neutrales Atom zugrunde gelegt hätte. Da nach J. J. Thomson die Affinität elektrischer Natur ist, so müßte ein solches elektrisch neutrales Atom keine chem. Affinität besitzen, was nach Tommasinas Ansicht nicht zutrifft. Man muß demnach den Berechnungen ein elektrisch geladenes Atom zugrunde legen. Pellat erwidert in seiner letzten Abhandlung darauf, daß bei den Metallen eine pos. Ladung angenommen werden müsse und daß eine solche Annahme seine Schlußfolgerungen nur bekräftigen könne.

In Fortsetzung seiner Rechnungen beschäftigt sich Pellat[2] mit der direkten Bestimmung des absoluten Wertes der elektrischen Ladung eines monovalenten elektrolytischen Ions und mit dem Durchmesser der Atome. Nachdem sich vorhin ergeben hatte, daß einem Atom und somit auch einem elektrolytischen Ion Kugelgestalt zukommt, läßt sich darauf die Stokessche Regel für die Gschw. anwenden, mit der sich eine Kugel vom Radius r in einem Mittel von der inneren Reibung η unter dem Einflusse einer Kraft f bewegt. Pellat berechnet so den Radius $r = 7{,}063 \cdot 10^{11} \cdot n \cdot e$, wenn n die Wertigkeit und e die elektrische Ladung ist. Für die elektrische Ladung erhält er nach Einführung versch. Annahmen den Wert $0{,}82 \cdot 10^{-20}$ — $2{,}3 \cdot 10^{-20}$ absolute Einheiten, je nachdem man Hg im flüssigen Zustande als ein- oder zweiwertig betrachtet. Richarz hat auf einfachere Weise ähnliche Werte berechnet. Mit Hilfe dieses Wertes für e erhält man schließlich den Durchmesser eines monovalenten Ions und wahrscheinlich auch eines monovalenten Atoms zu $7{,}8 \cdot 10^{-9}$ cm.

In einer letzten Arbeit[3] beschäftigt sich Pellat noch mit den mehrwertigen Atomen, auf die er die bisher gemachten Überlegungen überträgt. Er macht dabei die Annahme, daß alle plurivalenten Atome aus monovalenten sphärischen aufgebaut sind, die aber dicht aneinander sitzen und bei der Elektrolyse wie ein einziger monovalenter Komplex erscheinen. Über das Verhältnis des Durchmessers r

1) C. r. **144**. 746.
2) Ib. **144**. 902.
3) Ib. **144**. 969.

Digitized by Google

eines Atoms zu der Entfernung R der Atome läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Pellat nimmt an, daß $r < R$ ist und berechnet aus dem J. J. Thomsonschen Wert der Ionenladung das Verhältnis $R:r = 1{,}65$, während die Entfernung der Ionen mehr als zehnmal so groß sei.

In einer größeren Anzahl von Abhandlungen hat sich J. E. Mills[1] mit der Mol-attraktion beschäftigt. Er geht von der Annahme aus, daß die Mol-attraktion umgekehrt proportional dem Quadrate des Molekelabstandes und von der Temp. unabhängig ist, und ist dadurch früher zu der Gleichung $\frac{L-E}{\sqrt[3]{d}-\sqrt[3]{D}} = \mu = \text{konst.}$ gekommen, in der L die latente Wärme der Verdampfung, E die hierbei zur Überwindung des äußeren Druckes erforderliche Energie, $L-E$ also die innere Verdampfungswärme, d und D die Dichten der Fl. und des Dampfes bedeuten. Eine ganz analoge Gleichung hat H. v. Helmholtz für die Kontraktion der Sonne abgeleitet. Vf. hat diese Gleichung nun an einer größeren Anzahl von Substanzen geprüft und im allgemeinen bestätigt gefunden. Bei der kritischen Temp. muß dann ferner noch $\mu \cdot m \frac{\sqrt[3]{d}}{T} = \text{konst.}$ sein, und zwar bei nicht assoziierten Fll. gleich 10,76, während im Mittel 11,10 in genügender Übereinstimmung gefunden wurde.

Einen Einblick in den Bau der kristallwasserhaltigen Moleküle versucht W. W. Coblentz[2] durch Untersuchung des Absorptionsspektrums der betreffenden Stoffe zu gewinnen. Diejenigen Verbb., welche das Wasser als Kristallwasser, d. h. als ganze Moleküle, enthalten, müssen nach seiner Annahme auch die infraroten Absorptionsbanden des Wassers bei 3,0, 4,75 und 6μ zeigen. Substanzen, welche das Wasser als sogen. Konstitutionswasser, d. h. chem. gebunden, enthalten, dürften demnach diese Banden nicht aufweisen. Vf. hat nun die Absorptionsbanden des Wassers bei versch. kristallwasserhaltigen Mineralien aufgefunden, aber auch bei der Laktose, Raffinose, Maltose und beim Rohrzucker. Er schließt daraus, daß im Rohrzucker $C_{10}H_{22}O_{11}$ entgegen der üblichen Auffassung Kristallwasser vorhanden ist. Indessen steht dieser Schluß mit dem chem. Verhalten der Hydroxylgruppen des Rohrzuckers und seinen übrigen Eigenschaften derart im Widerspruch, daß man wohl eher die Zulässigkeit des Verfahrens, aus den beobachteten Absorptionsbanden auf das Vorhandensein von Wassermolekülen zu schließen, bestreiten muß.

1) J. Physic. Chem. **11**. 132, 594.

2) Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **3**. 397.

Digitized by Google

Zum Schluß sei noch auf eine Veröffentlichung von D. A. Pio[1] über die mechanische Struktur der chem. Atome hingewiesen, die nichts Wesentliches zur Sache enthält.

Die Anzahl der Elektronen in einem Atom hat N. B. Campbell[2] zu bestimmen versucht. Ist m die Masse eines Elektrons, N die gesuchte Anzahl, A das Atomgewicht und M die Masse eines Wasserstoffatoms, so ist $N = \frac{A \cdot M}{n}$. J. J. Thomson betrachtet nach seinen Überlegungen die Anzahl der Elektronen von derselben Größenordnung wie das Atomgewicht. Campbell schlägt nun vor, N aus der entw. Energie der radioaktiven Vorgänge zu bestimmen, ein Weg, der allerdings noch nicht einwandsfrei ist. Wenn man nämlich die potentielle Energie eines Elektrons innerhalb des Atoms kennen würde, so ließe sich aus der bei der Zers. freiwerdenden Gesamtenergie N berechnen. Man kann nun die Annahme machen, daß diese potentielle Energie gleich der kinetischen ist, die das Elektron außerhalb des Atoms besitzt. Legt man die Beobachtungen an den δ-Strahlen des Radiums zugrunde, welche die geringste kinetische Energie besitzen, so ergibt sich für die potentielle Energie eines Elektrons der Wert $6{,}7 \cdot 10^{-11}$ Erg. Da der Gesamtgehalt der Energie im Ra $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ Erg beträgt, so muß $N = 2{,}5 \cdot 10^{5}$ sein, was mit der Thomsonschen Schätzung gut übereinstimmt. Campbell gibt zum Schluß auf Grund einer anderen Annahme über die Größe der potentiellen Energie eines einzelnen Elektrons als untere Grenze für N die Zahl 1200 an.

Die Theorie vom Zerfall der radioaktiven Atome ist im Berichtsjahre eifrig bearbeitet worden und auch das Elektron ist der Mittelpunkt vieler Untersuchungen theoretischen und experimentellen Inhalts gewesen. Hierüber wird im Zusammenhange im Kapitel „Radioaktivität“ berichtet werden.

Unterricht.

E. Bose[3] hat eine Reihe physik.-chem. Demonstrationsversuche zusammengestellt, die ohne Materialverbrauch vorgeführt werden können und als Sammlung fertiger Röhren von F. A. C. Kahlbaum in den Handel gebracht wird. Es werden hauptsächlich die Erscheinungen der begrenzten Lsl. und ihre Begleitphänomene, wie

1) Rev. scientif. (5) **8**. 513.
2) Nature **76**. 167; Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**. 287.
3) Physik. Z. **8**. 761.

Digitized by Google

kritische Lsg-erscheinungen, vorgeführt: Obere und untere Klärungspunkte, versch. Formen der Lsl-kurve, geschlossene Lsl-kurve, Schnittpunkt der Kurven für das spez. Vol. der beiden gesättigten Phasen bei demselben System, versch. Lebensdauer von Emulsionen, kritische Trübung usw. Aus anderen Gebieten der physik. Chemie sei die Destillation und Sublimation von Jod erwähnt, die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen einfachen und Doppelmolekülen usw.

Eine Reihe hübscher Vorlesungsversuche aus der Chemie der anorg. Stickstoffverbb. beschreibt F. Raschig.[1] Er zeigt die leichte Darst. der Nitrilosulfosäure, der Dihydroxylamindisulfosäure, der Nitrosodisulfosäure, der Nitrosisulfosäure, eine lehrreiche Demonstration einer Bleikammer im Wasserglase, die Darst. der sog. Übersalpetersäure, des Monochloramins und des Hydrazins.

Um die hydrolytische Spaltung des Kochsalzes als Vorlesungsversuch zu zeigen, bringt Fr. Emich[2] eine Messerspitze voll Kochsalz in einem gelbglühenden Platintiegel zum Schmelzen und fügt etwa 1 ccm H_2O hinzu, das sofort den sphäroidalen Zustand annimmt. Wenn nach etwa einer halben Minute die Hälfte des Wassers verdampft ist, läßt man den tanzenden Tropfen in etwa 100 ccm ganz verd. blaue Lackmuslsg. fallen, die dadurch rot gefärbt wird. Die kleine Menge des geschmolzenen Salzes bleibt am Tiegel haften und wird mit etwas Wasser aufgenommen, welches rote Lackmuslsg. blau färbt.

In einer Bemerkung[3] zu seiner Arbeit: Aus der Praxis des phys.-chem. Unterrichtes[4] legt R. Luther im Anschluß an einen brieflichen Einwand W. Nernsts nochmals dar, daß bei der Ableitung der Rk-isotherme und der maximalen Arbeit eines chem. Vorganges die Annahme pos. und neg. Katalysatoren anschaulicher ist, als die Nernstsche Voraussetzung eines genügend schnellen Operierens bei dem Kreisprozesse.

Apparate.

Aus der großen Zahl vorgeschlagener und zum Teil auch ausgeführter Instrumente und Appp. sollen hier nur einige wichtige oder interessante beschrieben werden.

Um beim Arbeiten mit Gasen die häufig undichten Hähne zu vermeiden, schlägt A. Stock[5] in Anlehnung an einen hübschen Ge-

1) Berl. Ber. **40**. 4580. 2) Ib. **40**. 1482.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 594. 4) Dieses Jahrb. **13**. 33 (1906).
5) Berl. Ber. **40**. 4956.

Digitized by Google

danken von K. Prytz vor, poröse Materialien dafür zu verwenden. Durch Brennen einer Mischung von Ton mit Wasserglas und Gummi stellt er poröse Plättchen von großer Gleichmäßigkeit her, die gegen verd. Säuren und siedendes Wasser beständig sind und sich in Glas haltbar einschmelzen lassen. Mit Hilfe dieser Plättchen stellt Stock Ventile dar, die für Gase gut durchlässig sind, nicht aber für Hg.

Einen vortrefflichen und recht einfachen App. zur Schmelzpunktsbestimmung hat J. Thiele[1] konstruiert, der sich dadurch auszeichnet, daß die konz. Schwefelsäure darin infolge der Wärmekonvektion zirkuliert und daß störende Schlierenbildungen ausbleiben.

Um bei genauen kryoskopischen Messungen die Temp. des Außenbades genau regulieren zu können, ersetzt H. Giran[2] den von Raoult verwendeten Äther, der sich nur für Tempp. über 0° eignet, durch Chlormethyl, mit dem man bis auf — 22° herabgehen kann.

Eine Methode zur angenäherten Bestimmung von Dampfdichten gibt Ph. Blackman[3] an, indem er eine gewogene Menge Substanz in einem zylindrischen Gefäße durch Einhängen in eine hochsiedende Fl. verdampft und den entstehenden Druck an der Verschiebung eines Hg-Fadens in einer Kapillare abliest.

Um Spuren von Feuchtigkeit nachzuweisen, wendet W. Biltz[4] das farblose Kaliumbleijodid an, das durch minimale Mengen von H_2O in KJ und gelbes PbJ_2 zerlegt wird.

Nach einer Untersuchung von Fr. Hoffmann und R. Rothe[5] ist die Anwendung des käuflichen Pentans zu Thermometerfüllungen nur dann einwandfrei, wenn man die thermische Ausdehnung nicht wie bisher durch eine quadratische Gleichung ausdrückt, sondern auch noch die Glieder t^3 und t^4 hinzunimmt. Nach ihren Messungen ist die Ausdehnung bei t^0

$$A_t = 10^{-6} \cdot t\,(1506{,}97 + 3{,}453_5\,t + 0{,}0097_5\,t^2 + 0{,}00001\,t^3).$$

Die alten Pentanthermometer sind hiernach zu korrigieren.

C. Engler[6] beschreibt einen einfachen Versuch zur Demonstration von gemischten Kohlenstaub- und Gasexplosionen. In einem Rundkolben von $^1/_4$ bis $^1/_2$ l wird durch einen kurzen Luftstoß Kohlenstaub aufgewirbelt und ein elektrischer Funken hindurchgesandt. Eine Explosion tritt in Luft nicht ein, wohl aber wenn ein Gemisch von Leuchtgas oder Methan mit Luft zugegen ist, welches sich für sich allein noch nicht entzünden läßt.

---

1) Berl. Ber. **40**. 996.
2) Bull. soc. chim. (4) **1**. 290.
3) Chem. N. **96**. 223; **97**. 27.
4) Berl. Ber. **40**. 2182.
5) Z. Instrum. **27**. 265.
6) Chemikerz. **31**. 358.

Digitized by Google

Zur analytischen Untersuchung von Gasen und Gasgemischen hat Fr. Haber[1] in Gemeinschaft mit der Firma Carl Zeiss-Jena ein Gasrefraktometer konstruiert, welches auf sehr einfache Weise recht genaue Analysen auszuführen gestattet. Kommt man mit dem Gasrefraktometer zu Brechungsexponenten mit sechs Dezimalen, so läßt sich mit einem Gasinterferometer noch die siebente und sogar die achte Dezimale bestimmen. Über das Gasinterferometer soll später ausführlich berichtet werden.

Einen App. zur vergleichenden Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen haben H. Ley und H. Gorke[2] konstruiert, der recht zweckmäßig und genau zu sein scheint.

Um ein für ultraviolettes Licht durchlässiges Glas zu erhalten, schmilzt C. Fritsch[3] 6 g käuflichen Flußspat mit 14 g Borsäureanhydrid vor dem Leuchtgasgebläse zusammen und gießt die Schmelze auf ein Pt-Blech aus. Durch diese Gläser vermochte er z. B. noch im Spektrophotographen die an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Appp. liegende Aluminiumlinie 1852 $\mathring{A}$—E zu photographieren.

Daß Borsäureanhydridglas sich zu dem genannten Zwecke hervorragend eignet, hat auch E. Zschimmer[4] im Jenaer Glaswerk festgestellt. Dies trifft bekanntlich auch für reines SiO_2 zu. Die Durchlässigkeit vermindert sich aber mit steigendem Gehalte der Gläser an Metalloxyden. Praktische Verwertung haben die Schmelzen nicht finden können.

E. Beckmann hat seine Spektrallampen noch weiter vervollkommnet[5] und beschreibt solche für das chem. Praktikum. Um die Na-Flamme zu demonstrieren, zerstäubt er Kochsalzlösung in einem H_2 entwickelnden Gemisch von Zn und verd. Schwefelsäure. Die entstehenden Sprühnebel werden dann nicht wie bei Bunsen durch das Leuchtgas, sondern durch die vom Brenner angesogene Luft in die Flamme befördert. Es empfiehlt sich, das Zn etwas zu verkupfern, um möglichst kleine H_2-Bläschen zu erhalten. Man kann die Zerstäubung auch durch O_2-Entw. aus H_2O_2 und Platinmohr oder durch Elektrolyse, durch Druckluft usw. bewirken.

Auch E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers[6] haben ihren Spektralbrenner weiter vervollkommnet und für Dauerversuche geeignet gemacht. Sie benutzen ihn auch als monochromatische Lichtquelle für refraktometrische und polarimetrische Messungen.

---

1) Z. f. Elektroch. **13**. 460.
2) Berl. Ber. **40**. 4473.
3) Physik. Z. **8**. 518.
4) Physik. Z. **8**. 611.
5) Z. physik. Chem. **57**. 641.
6) Z. wiss. Photogr. **5**. 194.

Digitized by Google

Auf Veranlassung von L. Arons[1] bringt Heraeus-Hanau eine Quarzlampe in den Handel, die anstatt mit reinem Quecksilber mit einem Amalgam Hg_3PbBi beschickt ist und bei niedriger Belastung nur die Hg-Linien, bei höherer aber auch die Bi- und Pb-Linien zeigt. Auch Zn und Cd können mit hinzugefügt werden und geben so ein sehr reiches Linienspektrum.

Um bei Wechselstrommessungen auch das Galvanometer als Nullinstrument verwenden zu können, schaltet G. v. Ubisch[2] in den Stromkreis ein Mikrophon ein, welches mit der Periode des Wechselstromes synchron ist und in dem die eine Periode des Wechselstromes stärker als die andere geschwächt wird. Dann soll schon ein mittelfeines Galvanometer als Nullinstrument empfindlicher als das Telephon sein.

Einen selbsttätigen Regulator zur Erzielung konst. Stromstärken bei wechselnder Betriebsspannung hat O. Sackur[3] angegeben, der auf dem Bredig-Hahnschen Amperemanometer basiert und bei wachsender oder nachlassender Knallgasentw. weniger oder mehr Strom in den Hauptkreis bringt.

Ein elch. Chronoskop zum Messen sehr kleiner Zeiten hat P. Spiess[4] konstruiert, indem er während dieses Zeitmomentes den elektrischen Strom durch ein Knallgasvoltameter gehen läßt und die eingetretene Knallgasbildung an der Verschiebung eines Fl-tröpfchens in einer Kapillare abliest. Mit Hilfe dieses App., der in ähnlicher Form schon früher von Parragh[5] angegeben ist, lassen sich leicht Zeiten von 0,003 Sekunden messen.

II. Heterogene Gleichgewichte.

Allgemeines. — Die Phasenregel zieht bei der Betrachtung eines im Gleichgewichte befindlichen Systems neben den Konzz. der n Komponenten im allgemeinen nur noch Druck und Temp. als unabhängige Variabele in Betracht, so daß in maximo nur $n+2$ Phasen nebeneinander im Gleichgewichte existieren können. Neben Druck und Temp. können aber auch noch andere Eigenschaften als Variabele betrachtet werden[6], so daß dann eine größere Anzahl von

1) Ann. Phys. (4), **23**. 176.
2) Phys. Ges. **5**. 61.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 674.
4) Physik. Z. **8**. 769.
5) Ib. **8**. 912; Potfüzetek a Termesz. Közlön **20**. 139 (1888).
6) cf. Jul. Meyer, Phasentheorie, Stuttgart 1905.

Digitized by Google

Phasen als $n+2$ möglich ist, wie es bei den optischen Antipoden der Fall ist. W. D. Bancroft[1] zeigt nun, daß das Gleichgewicht häufig durch Bestrahlung verschoben wird, so daß man also auch die Wellenlänge des wirkenden Lichtes berücksichtigen muß. Sind m versch. Wellenlängen vorhanden, von denen jede besonders auf das Gleichgewicht einwirkt, so hat man m unabhängige Variabels mehr und es können in maximo $n+m+2$ Phasen nebeneinander existieren. Vf. erhebt zum Schluß Einwände gegen die Behauptung Roloffs, daß sich unter der Einwirkung des Lichtes stets die schwerer löslichere Modifikation bildet.

Auch G. A. Rankin[2] führt das Licht als neue Variabele ein.

In bemerkenswerter Weise hat die phasentheoretische Untersuchung der Metallegierungen an Umfang zugenommen, wie die große Menge der Arbeiten auf diesem Gebiete beweist. M. L. Guillet[3] hält bei der Untersuchung der Legierungen die Bestimmung der Gefrierkurven wichtiger als die mikrographische und die chem. Untersuchung. Er weist darauf hin, daß man das ganze Schmelzintervall bestimmen müsse.

Wie sich die Phasentheorie praktisch verwerten läßt, hat Jul. Meyer[4] an dem Beispiel der technisch wichtigen leichtflüssigen Legierungen gezeigt. K. Heine[5] hatte behauptet, daß ein Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Zus. der Legierungen nicht bekannt wäre. Jul. Meyer legt deshalb kurz dar, daß sich die Schmelzpunkterniedrigungen nach bekannten thermodynamischen Gesetzen berechnen lassen. Es wird ferner die Bedeutung der eutektischen Legierungen und der auftretenden Verbb. als Legierungen konstanter Gefrier- und Schmelztemp. besprochen und zum Schluß das Prinzip, nach welchem man zu sehr tief schmelzenden Legierungen kommt.

Einkomponentensysteme. — E. v. Fedorow[6] hat an einem ihm von J. Kablukow übersandten Jodpräparat Polymorphie feststellen können. Er beobachtete rhombische Täfelchen und dünne, zu Aggregaten verwachsene Prismen des monoklinen Systems, die auch schon A. Kupffer aufgefunden hat. Die Umwandlungstemp. der beiden Modifikationen hat V. Kurbatow[7] zu $46{,}5^0 \pm 0{,}5$ fest-

1) J. Physic. Chem **10**. 721.
2) Ib. **11**. 1.
3) Bull. soc. chim. (4) **1**. 775.
4) Chemikerz. **31**. 57.
5) Ib. **30**. 1139 (1906).
6) Bull. Acad. St. Pétersbourg (5) **22**. 287 (1906).
7) Z. anorg. Chem. **56**. 230.

Digitized by Google

gestellt, indem er Joddämpfe bei versch. Tempp. kondensierte. Beide Formen haben metallische optische Eigenschaften.

G. Linck[1] bespricht die heteromorphen (allotropen) Modifikationen der P-As-Gruppe vom kristallographischen Standpunkte aus. Erwähnt sei nur eine Bemerkung über das gelbe Arsen: „Erdmann hat dann nach Rücksprache mit mir das Mol-gewicht dieses Körpers zu As_4 bestimmt . . .“ Der Schluß, daß sich aus der Siedepunktserhöhung von CS_2 durch das gelöste gelbe Arsen für dieses auch im festen Zustande die Molekülgröße As_4 ergibt, ist falsch. Wenn die versch. As-Modifikationen polymorph sind, wie es zweifellos ist, dann muß sich auch aus den Lsgg. der versch. As-Formen stets dasselbe Mol-gewicht, unabhängig von der verwendeten Modifikation, ergeben. Hinderlich tritt in diesem besonderen Falle nur die große Schwerlsl. der anderen As-Formen in den Weg.

Mit den allotropen P-Zuständen hat sich J. Böeseken[2] beschäftigt. Er unterscheidet den weißen (oder wohl besser farblosen) regulären P, dessen Dichte er an einem im Vakuum destillierten Präparat bei 18° zu 1,831 und dessen Schmelzpunkt er zu 44,77° bestimmt hatte[3], von dem violetten, anisotropen P von der Dichte 2,31 bis 2,34. Der scharlach- oder orangerote P scheint eine Art kolloidaler Lsg. zu sein, welche H_2O sehr festhält. Der rote Handelsphosphor soll nach Böeseken ein Gemisch von viel violettem und wenig scharlachrotem kolloidalen P sein, wobei der letztere aus dem violetten durch H_2O-Aufnahme entsteht und die Ursache des Feuchtwerdens des P ist. Ein derartiger Vorgang scheint dem Berichterstatter indessen wenig wahrscheinlich; denn bisher hat man kolloidale Stoffe nur mit Energieaufwendung herstellen können, aber niemals ihre freiwillige Bildung aus stabileren Systemen beobachtet.

Die Umwandlung der Kohle in Diamant wurde vergeblich von C. A. Parsons[4] unter Anwendung von Drucken bis 100 Tonnen pro Quadratzoll und elektrischer Heizung mit Strömen von 2 Volt und 6000 bis 50000 Amp. und von 12 Volt und 100 Kw. versucht.

Über die Gleichgewichtszustände des Schwefels liegen mehrere wichtige Arbeiten vor, aus denen hervorgeht, daß das S-System unter gewissen Verhältnissen als ein Zweikomponentensystem zu betrachten ist, wie wir es früher schon beim Acetaldehyd kennen gelernt haben.

1) Z. anorg. Chem. **56**. 393.
2) Chem. Weekblad **4**. 200.
3) Rec. trav. P. B. **26**. 289.
4) Proc. Roy. Soc. Lond. **79**. A, 532.

Digitized by Google

Die Gleichgewichtsverhältnisse im geschmolzenen Schwefel liegen seit den Arbeiten von Fr. Hoffmann und R. Rothe[1] und von A. Smith und seinen Schülern[2] ziemlich klar vor uns. Danach ist der flüssige Schwefel als eine Lsg. von zwei isomeren Schwefelmodifikationen zu betrachten. Es wurde früher gezeigt, daß die Erniedrigungen, welche der Gefrierpunkt 119,25° des reinen flüssigen S erfährt, quantitativ direkt proportional sind den Mengen amorphen Schwefels, die man erhält, wenn man die Schwefelproben gleich nach dem Ablesen der Gefriertemp. abkühlt. Es ergab sich weiter die Existenz von zwei flüssigen S-Formen, S_λ und S_μ, von denen die erstere hellgelb und leichtflüssig, die andere braun und zäh ist. Die beiden Formen sind gegenseitig mischbar und stehen im Gleichgewichte miteinander in Mengenverhältnissen, die von der Temp. abhängen. In Lsg-mitteln wie Triphenylmethan haben die beiden Modifikationen versch. Lsl-kurven. Bei 160° zeigt geschmolzener S ein ausgesprochenes Minimum der Dilatation. Es wird angenommen, daß die Wärmetönung und die plötzliche Zunahme der Zähigkeit, die bei dieser Temp. auftreten, wahrscheinlich durch die Absch. einer zweiten Phase veranlaßt werden, die aus einer Fl. besteht, deren größere Zähigkeit einem höheren Gehalte an S_μ zuzuschreiben ist. Der sog. amorphe Schwefel ist als unterkühlter S_μ zu betrachten. In einer vierten Abhandlung[3] kommt A. Smith in Gemeinschaft mit C. M. Carson zu dem Ergebnis, daß S_μ und S_λ dynamische Isomere (hylotrope Isomere) sind, deren gegenseitige Umwandlung durch gewisse Katalysatoren gehemmt werden kann. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind durch Fig. 1 wiedergegeben. *A* ist der Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels, dessen Gefrierpunkt durch S_μ längs der Kurve *AC* herabgedrückt wird. *GD* ist die Gleichgewichtskurve der beiden S-Modifikationen. Im Punkte *D*, dem

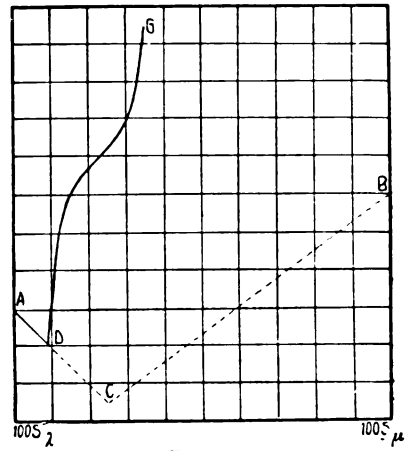


Fig. 1.

1) Z. physik. Chem. **55**. 113 (1906).
2) Ib. **42**. 469 (1903); **52**. 602 (1905); **54**. 257 (1906).
3) Ib. **57**. 685.

Digitized by Google

natürlichen Gefrierpunkte bei 112,45°, enthält die Schmelze 3,7% S_μ. Der Katalysator, welcher für gewöhnlich die Umwandlung der beiden S-Formen hemmt, ist SO_2 oder SO_3, die sich durch Oxydation des S an der Luft bilden. NH_3 hebt die Wirkung dieser Katalysatoren auf. J ist kein bloßer Katalysator, sondern verschiebt das Gleichgewicht zugunsten eines größeren S_μ-Gehaltes. Eine neue Untersuchung des S_μ-Gehaltes beim Gleichgewicht bei versch. Tempp. in der Nähe von 160° hatte folgendes Ergebnis: die Änderung des S_μ-Gehaltes ist völlig stetig, und es existiert daher, wenn das System im Gleichgewichte ist, kein Umwandlungspunkt, bei dem sich eine mehr S_μ enthaltende Phase abscheidet. Auch die plötzliche Wärmebindung und Zähigkeitszunahme gerade oberhalb 160° steht hiermit völlig im Einklang. Wenn sich beim Abkühlen geschmolzenen Schwefels zwei Phasen abscheiden, so stehen diese miteinander nicht im Gleichgewicht.

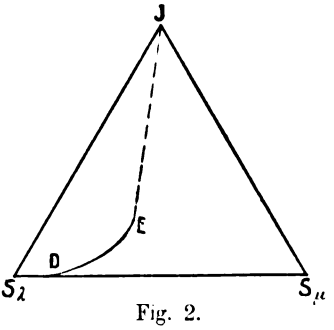


Fig. 2.

In einer kurzen Notiz weisen Fr. Hoffmann und R. Rothe[1] darauf hin, daß Smith und Carson jetzt zu ihrer Auffassung gekommen sind, daß bei 160° kein Umwandlungspunkt des S vorliegt, was mit ihrer früheren Annahme im Widerspruch steht.

Nachdem nun das Vorhandensein von zwei Komponenten im flüssigen S festgestellt worden ist, müßte das System unter den homogenen Gleichgewichten oder aber unter den heterogenen Zweikomponentensystemen besprochen werden. Zur Erleichterung des Überblickes wollen wir es aber hier im Zusammenhange weiter betrachten.

In einer anderen Abhandlung[2] untersuchen Smith und Carson das System S—J, welches demnach im flüssigen Zustande und beim Abkühlen daraus ein Dreikomponentensystem darstellt. Fig. 2 gibt die Gleichgewichtszustände bei 150° wieder. Bei gegebener Menge Jod wird das Gleichgewicht zwischen S_μ und S_λ längs der Kurve *DEJ* verschoben und zwar zugunsten von S_μ.

Die Gefrierpunkte des Systems S_μ—S_λ—J sind bisher nur unvollständig festgelegt, so daß von der Wiedergabe eines Diagrammes abgesehen werden soll.

---

1) Z. physik. Chem. **59**. 449.
2) Ib. **61**. 200.

Digitized by Google

In Gemeinschaft mit R. H. Brownlee[1] hat Smith dann noch den gefällten Schwefel untersucht. Der gefällte „lösliche“ oder der „weiche, amorphe“ S ist kein S_μ, sondern rhombischer S. Die Vff. geben eine Methode an, um aus Thiosulfat Schwefel von stets denselben Eigenschaften auszufällen. Dieser S enthält mehr oder minder große Mengen von S_μ, die von den Fällungsbedingungen abhängen. Ein wesentlicher Faktor für die Bildung von S_μ scheint die Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen zu sein. Die übrigen Ergebnisse und Angaben der Arbeit sind an dieser Stelle ohne Interesse.

Über den Zustand der Schwefelmilch, welche sich bei der Einwirkung von Säuren auf Polysulfide oder von $FeCl_3$ auf H_2S bildet, hat W. Spring[2] gearbeitet. Von den Ergebnissen sei hier nur erwähnt, daß der aus H_2S abgeschiedene S etwa 3% einer in CS_2 unlsl. S-Modifikation enthält, deren spez. Vol. um $^1/_{10}$ größer als das des rhombischen Schwefels ist. Ferner soll die spez. Wärme des rhombischen Schwefels kleiner sein als die des S aus Polysulfiden. Dieser letztere S ist unbeständig und wandelt sich in rhombischen S um.

Eine Klärung dieser Erscheinungen dürfte an der Hand der Arbeiten von Hoffmann und Rothe und von Smith wohl nicht schwierig sein.

G. A. Rankin[3] untersucht die bekannte Erscheinung, daß aus einer Lsg. von rhombischem Schwefel in CS_2 durch Belichtung amorpher S ausgeschieden wird. Nur die violetten und ultravioletten Strahlen rufen die Umwandlung hervor. Da der „amorphe S“ aber kein einheitlicher Stoff zu sein scheint, so bedürfen die Folgerungen und Darlegungen des Vf. über das Gleichgewicht $S_{rh.} \rightleftarrows S_{amorph}$ einer erneuten Durcharbeitung und sollen daher hier vorläufig übergangen werden.

Ebenso wie beim flüssigen S scheinen sich auch beim Se die Verhältnisse durch die Arbeiten von R. Marc[4] klären zu wollen. Marc hat die Existenz von zwei polymorphen Modifikationen des grauen kristallinischen Selens, *A* und *B*, sehr wahrscheinlich gemacht. Beim Erhitzen des amorphen Selens bildet sich zuerst Selen *A*, das praktisch ein Nichtleiter der Elektrizität ist und unter Wärmeentw. in die stabilere Form *B* übergeht, welches die Elektrizität recht gut leitet. Im Einklang mit diesen Stabilitätsverhältnissen wird

1) Z. physik. Chem. **61**. 209; J. Am. Chem. Soc. **29**. 1032.
2) J. chim.-phys. **5**. 410; Rec. trav. P. B. **26**. 357.
3) J. Physic. Chem. **11**. 1.
4) Z. anorg. Chem. **37**. 459 (1903); **48**. 394; **50**. 446 (1906); **53**. 298.

Digitized by Google

Selen *A* von CS_2 etwas stärker gelöst als Selen *B*, nämlich 3,2 mg statt 2,0 mg in 100 ccm CS_2. Es ist von Bedeutung, daß die beiden Selenformen miteinander bei versch. Tempp. im Gleichgewichte zu stehen scheinen, wodurch allerdings ein polymorphes Verhältnis nicht mehr möglich wäre, und daß auf die feste Lsg. der beiden Modifikationen auch die eigentümliche Lichtempfindlichkeit zurückzuführen ist. Die Lichtempfindlichkeit des Selens ist eine Eigenschaft des Stoffes selbst und nicht durch Verunreinigungen bedingt, denn auch das am sorgfältigsten gereinigte Se ist noch lichtempfindlich. Die Wirkung ist ferner tatsächlich eine Licht- und keine Wärmewirkung, denn Se zeigt sich auch dann lichtempfindlich, wenn der scheinbare Temp-koeffizient der Leitf. neg. ist. Die umgebende Atm. hat keinen Einfluß, solange Feuchtigkeit ferngehalten wird, denn die Lichtempfindlichkeit ist die gleiche in trockner Luft, in CO_2 und im Vakuum. Die Lichtwirkung ist ein umkehrbarer photochem. Vorgang und besteht in einer Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes $A \rightleftarrows B$ in derselben Richtung wie durch eine Erwärmung nach Seiten der besser leitenden Form *B*. Geringe Metallzusätze wirken auf die Verschiebung des Gleichgewichtes katalytisch beschleunigend.

Marc empfiehlt schließlich auf Grund seiner Versuche eine besondere Darst-weise von lichtempfindlichen Selenzellen.

Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Selenmodifikationen wie R. Marc gelangte auch P. v. Schrott[1] bei seinen Untersuchungen über das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einfluß von Wärme und Licht.

Das käufliche Schwefeleisen erleidet bei 130° eine Umwandlung, die sich durch eine deutliche Wärmetönung und durch eine Vol-änderung bemerkbar macht.[2] F. Rinne und H. E. Boeke haben nun beobachtet[3], daß das von ihnen dargestellte FeS diese Umwandlung nicht zeigt. Auch am Magnetkies von Bodenmais konnte sie nicht aufgefunden werden, wohl aber am FeS (Twilit) aus dem Meteoreisen von Toluca u. a. Die Ursache der glatten Umwandlung glauben die Vff. darin gefunden zu haben, daß im käuflichen Schwefeleisen ein Überschuß von Fe in Form einer festen Lsg. mit FeS vorliegt. Die Untersuchung lehrte, daß Fe und FeS bei 138° Mischkristalle mit 7% Fe bilden, die sich bei dieser Temp. umwandeln. Mischkristalle mit weniger Fe besitzen eine niedrigere Umwandlungstemp.

---

1) Wien. Sitz.-Ber. **115**. IIA, 1081.
2) Dieses Jahrb. **13**. 90 (1906).
3) Z. anorg. Chem. **53**. 338.

Digitized by Google

Es tritt dann ein Umwandlungsintervall auf und die Umwandlung erleidet Verzögerungen, bis sie schließlich ganz ausbleibt.

Fr. Auerbach und H. Barschall[1] haben ihre Untersuchungen[2] über den Formaldehyd fortgesetzt und bringen mit ihrer neuen Abhandlung Licht in die bisher sich sehr häufig widersprechenden Angaben über die festen Polymeren des Formaldehyds. Es wird die Existenz von nicht weniger als sechs versch. festen Polymeren sichergestellt: 1. Paraformaldehyd, durch Konzentrieren reiner Formaldehydlsg.; 2. α-Polyoxymethylen, aus wäss. Formaldehydlsg. durch Zusatz von $^4/_{10}$ Raumteil H_2SO_4 gefällt; 3. β-Polyoxymethylen, aus wäss. Formaldehydlsg. durch Zusatz von $^4/_{10}$ Raumteil H_2SO_4 gefällt; 4. γ-Polyoxymethylen, aus Formalin (methylalkoholhaltige Formaldehydlsg) durch Zusatz von $^4/_{10}$ Raumteil H_2SO_4 im Gemenge mit der β-Substanz gefällt und von dieser durch Extraktion mit Na_2SO_3-Lsg. befreit; 5. δ-Polyoxymethylen, durch andauerndes Kochen von γ-Polyoxymethylen mit H_2O; 6. α-Trioxymethylen, durch Sublimieren von Polyoxymethylen unter bestimmten Bedingungen. β-Polyoxymethylen wandelt sich leicht in γ-, und dieses in δ-Polyoxymethylen um. Paraformaldehyd und die vier Polyoxymethylene haben eine abgestufte Tendenz, Formaldehyd als Gas oder in wäss. Lsg. abzuspalten. Beim δ-Polyoxymethylen ist sie am kleinsten, aber eben durch den Geruch noch wahrnehmbar. Die wäss. Lsgg. des Paraformaldehyds und der Polyoxymethylene unterscheiden sich nicht von Formaldehydlsg. Das Trioxymethylen ist sowohl als Gas wie auch in wäss. Lsg. von Formaldehyd gänzlich versch.; es ist ein beständiger Stoff von der Zus. $C_3H_6O_3$ und von wahrscheinlich ringförmiger Konstitution. Die Schmelzpunkte der vier Polyoxymethylene liegen dicht beisammen zwischen 163° und 170°. Das Trioxymethylen schmilzt hingegen bei 63 bis 64° und der Paraformaldehyd bei 150 bis 160°. Die Dampfdrucke nehmen in der Reihenfolge β-, α-, γ-, δ- ab. Wenn man aber die Lsl. in Wasser mit den Dampfdrucken vergleicht, so zeigt sich bei α- und β-Polyoxymethylen eine Umkehrung der Reihenfolge: die α-Form ist etwa dreimal so lsl. als β-Polyoxymethylen und hat dabei eine erheblich geringere Dampftension. Die Dämpfe dieser Polyoxymethylene können (bei 25°) nur zum kleinsten Teile aus Formaldehyd bestehen, müssen vielmehr hauptsächlich polymere, als solche in Wasser praktisch unlsl. Molekelarten enthalten.

---

1) Arbeiten aus dem K. Gesundheitsamte **27**. 1.

2) Dieses Jahrb. **12**. 367 (1905).

Digitized by Google

Um in Gemischen zweier optischer Antipoden die Existenz eines Racemkörpers nachweisen zu können, nehmen A. Findlay und E. M. Hickmans[1] die Gefrierpunktskurven der l-Menthylester der d- und l-Mandelsäure auf. Es ergaben sich zwei eutektische Punkte bei 72,4° und 82,3° mit 86,57 % und 36,15 % l-Mandelsäureester. Dazwischen erhebt sich ein flaches Maximum, welches dem l-Menthylester der r-Mandelsäure entspricht. Die Gefrierpunktsdepression dieser r-Verb. wurde durch Versuche mit Mandelsäure zu 0,283 bestimmt.

Ein neuer Fall von partieller Racemie scheint nach A. Ladenburg und L. Fischl[2] beim sauren traubensauren Brucin vorzuliegen.

Zweikomponentensysteme. — Von Bedeutung für die Theorie der Gleichgewichtszustände sind die Abhandlungen, welche eine Reihe holländischer Forscher veröffentlicht haben. Kamerlingh Onnes und seine Schüler haben eine Reihe von Beiträgen zur Kenntnis der van der Waalsschen ψ-Fläche geliefert. In der XI. Abhandlung[3] geht Kamerlingh Onnes von der merkwürdigen Beobachtung aus, daß beim Verflüssigen eines Gemisches von 1 Teil He und 6 Teilen H eine Heliumblase übrig bleibt, welche bei 49 Atm. Druck durch den flüssigen H_2 zu Boden sank und beim Nachlassen des Druckes wieder nach oben stieg. Unter gewissen Verhältnissen kann also das spez. Gewicht eines Gases schwerer als das einer Fl. sein. Vf. stellt dann in Gemeinschaft mit W. H. Keesom[4] Betrachtungen über das Gleichgewicht einer Gasphase mit einer Fl-phase unter dem Einfluß der Schwerkraft an für binäre Gemische, bei denen Sinken der Gasphase in der Fl-phase auftreten kann. Die Vff. nennen den Koexistenzdruck, unter dem bei der Temp. F die Dichten der Fl- und der Gasphasen gleich werden, einen barotropischen Druck für diese Temp. Zum Schluß wird noch die Frage aufgeworfen, ob nicht auch das Schwimmen einer festen Phase, z. B. des festen H_2, auf der Gasphase, z. B. auf gasförmigem He, verwirklicht werden kann.

Hierzu macht J. D. van der Waals[5] eine Bemerkung und stellt die Regel auf, daß die Gasphase dann spez. schwerer sein kann als die Fl-phase, wenn der flüchtigere Stoff die größere Grenzdichte hat.

---

1) Proc. Chem. Soc. **23**. 132; J. Chem. Soc. **91**. 905.
2) Berl. Ber. **40**. 2279.
3) Versl. K. Akad. van Wet. **15**. 454 (1906).
4) Ib. **15**. 507 (1906).
5) Ib. **15**. 540 (1906).

Digitized by Google

W. H. Keesom[1] untersucht dann die Bedingungen für das Sinken und Wiederaufsteigen der Gasphase in der Fl-phase für binäre Gemische. Zum Schluß bringt er eine Schätzung Kamerlingh Onnes über die kritische Temp. des He, die wahrscheinlich bei 0,5° abs. liegt.

In Gemeinschaft mit T. C. Jolles zeigt Kamerlingh Onnes[2] ferner, wie man mit Hilfe der van der Waalsschen ψ-Fläche in erster Annäherung das Verhalten eines Gemisches von C_2H_6 und N_2O ableiten kann.

In der XV. Abhandlung[3] kommen Kamerlingh Onnes und Keesom durch Untersuchung der ψ-Fläche zu folgendem Ergebnis. Die Mischung zweier Stoffe im flüssigen Zustand ist nach van der Waals die Folge der von der Temp. abhängigen Mol-bewegung. Die Mol-anziehung der beiden Komponenten unter sich sei a_{11} und a_{22}, während die gegenseitige a_{12} ist und den beiden andern entgegenwirkt. Ist a_{12} gegen a_{11} klein, so wird das Auftreten vollständiger Mischbarkeit nur durch die Mol-bewegung bedingt. In diesem Falle muß die Temp. so hoch sein, daß sie die kritische Temp. der wenigstflüchtigen Komponente und damit auch die kritischen Tempp. aller Gemische dieser Komponenten beträchtlich übersteigt. Bei nicht so hohen Tempp. tritt nur teilweise Mischbarkeit ein. Immerhin können die reduzierten Tempp. noch so hoch sein, daß die beiden koexistierenden Phasen noch als Gasphasen betrachtet werden müssen, so daß die beiden Komponenten auch im Gaszustande nur beschränkte Mischbarkeit zeigen.

Zu diesem Gegenstande hat J. J. van Laar[4] eine Prioritätsreklamation gebracht, dieselbe aber nach einer Bemerkung von K. Onnes und Keesom wieder zurückgezogen.[5]

In der XVI. Abhandlung[6] zur Kenntnis der ψ-Fläche untersuchen K. Onnes und Keesom nochmals die Bedingungen für das Auftreten der barotropischen Erscheinungen von einem allgemeinen Standpunkte aus.

Ebenfalls mit den ψ-Flächen beschäftigt sich J. D. van der Waals[7] in einer Reihe von Abhandlungen zur Theorie der binären Gemische. Er gibt darin eine neue Methode zur Ableitung und Klassifikation der versch. Arten von ψ-Flächen und Falten. Dieser kurze Hinweis muß hier genügen, ebenso die Erwähnung einer Ar-

1) Versl. K. Akad. van Wet. **15**. 659.
2) Ib. **15**. 659.
3) Ib. **15**. 754, 851; **16**. 59.
4) Versl. K. Akad. van Wet. **15**. 939.
5) Ib. **16**. 136.
6) Ib. **16**. 233.
7) Ib. **15**. 686, 823, 915; **16**. 21, 143, 216.

Digitized by Google

beit[1] desselben Vf. über die Gestalt der empirischen Isotherme bei der Kondensation eines binären Gemisches.

Einige theoretische Erörterungen über die Gestalt der Dreiphasenlinie fest-flüssig-gasförmig bei einem binären Gemische bringt Ph. Kohnstamm.[2] Ebenso seien die Erörterungen desselben Vf.[3] über metastabile und labile Gleichgewichte fest-flüssig nur erwähnt.

Der Berichterstatter kann sein Bedauern nicht unterdrücken, daß diese wichtigen Arbeiten an etwas schwer zugänglicher Stelle erschienen sind und auch infolge ihrer Sprache dem Verständnis unnötige Schwierigkeiten bereiten.

R. Ruer[4] untersucht die Gleichgewichtskurve eines binären Systems im Temp-konz- und im Druck-konz-diagramm. Aus einigen Formeln, die M. Planck in seiner Thermodynamik angeführt hat, leitet Vf. dann den Satz ab: „Wenn die beiden im Gleichgewichte (kristallisiert-flüssig) befindlichen Phasen eines Zweistoffsystems dieselbe Zus. haben, so muß die Tangente an der Gleichgewichtskurve des Temp-konz-diagramms bei dieser Konz. horizontal (d. h. der Konzachse parallel) sein. Hat die Gleichgewichtskurve bei irgend einer Konz. eine horizontale Tangente, so haben die beiden, im Gleichgewichte befindlichen Phasen dieselbe Zus.“ Von diesem Gesichtspunkte aus erörtert Ruer den Fall der vollständigen Mischbarkeit im kristallisierten und flüssigen Zustande, für den B. Roozeboom drei Typen von Gleichgewichtskurven aufgestellt hatte. Es ist aber noch ein vierter Typus möglich, bei dem die Schmelzkurve eine horizontale Wendetangente hat. Als Beispiele hierfür dürften wahrscheinlich die Systeme Br—J und Mg—Cd zu betrachten sein. Vf. untersucht ferner den Fall, daß im festen Zustande keine Mischbarkeit vorhanden ist.

Auch D. Mazzotto[5] hat die Schmelzkurve der binären Mischungen einer theoretischen Untersuchung unterworfen. Aus der bekannten Formel van't Hoffs $K=\frac{0{,}02\ T_0^{\,2}}{W}$, aus welcher sich der Erstarrungspunkt T_0 berechnen läßt, erhält man durch Differentiation die zuerst von Le Chatelier vorgeschlagene Gleichung $T=\frac{T_0}{1-\frac{RT_0}{Q}\cdot \lg x}$, die auch für konzentriertere Lsgg. gilt und den Anfangserstarrungspunkt T der binären Mischungen zu berechnen gestattet, wenn T_0 die absolute

1) Versl. K. Akad. van Wet. **15**. 847.
2) Ib. **15**. 732.
3) Ib **15**. 742.
4) Z. physik. Chem. **59**. 1.
5) Nuovo Cim. (5), **13**. 80.

Digitized by Google

Schmelztemp. des Lsg-mittels und Q seine latente Schmelzwärme ist. x bedeutet die Konz. $\frac{n}{N}$, wenn n die Anzahl Mole Lsg-mittel und N die Anzahl Mole Lsg-mittel + gelöster Stoff bezeichnet. Diese Formel ist aber nur so lange gültig, als die Schmelzwärme Q der festen Phase gleich der Lsg-wärme ist. Es muß sich also um Stoffe handeln, welche sich ohne Wärmetönung im flüssigen Zustande mischen. Andernfalls muß an der Formel eine Korrektur angebracht werden, die z. B. in dem van Laarschen Faktor $1+\frac{\Delta}{Q}$ besteht, wo Δ den van der Waalsschen Ausdruck $\frac{\alpha_1 (1-x)^2}{1+r(1-x)^2}$ bedeutet und die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Konz. x der festen Phase ausdrückt. Dann nimmt die Le Chateliersche Gleichung die Form an

$$T = T_0 \frac{\frac{\alpha_1 (1-x)^2}{Q[1+r(1-x)^2]}}{1-\frac{RT_0}{Q}\cdot \lg x} = \frac{T_0}{1-\frac{RT_0}{Q}\cdot \lg x}\cdot\left(1+\frac{\Delta}{Q}\right).$$

Obwohl nun α_1 und r eine bestimmte physik. Bedeutung haben, können sie aus Mangel an experimentellem Material noch nicht berechnet werden. Immerhin kann man aber Δ aus der Mischungswärme bei versch. Konz. ermitteln und das Korrektionsglied bestimmen. Mazzotto berechnet nun aus seinen Versuchen über die Mischungswärmen der Zinnamalgame diese Δ-Werte und setzt sie in die van Laarsche Gleichung ein. Die so erhaltene Schmelzkurve weicht aber von der idealen Schmelzkurve Le Chateliers ab und nähert sich hinsichtlich ihrer Lage und Gestalt derjenigen, die Puschin und van Heteren experimentell bestimmt haben. Mit Hilfe der Δ-Werte berechnet Vf. nun auch α_1 und r, die sich innerhalb weiter Konz-änderungen als ziemlich konstant erweisen, wodurch die van Laarsche Formel bestätigt wird. Die van Laarsche Gleichung setzt nun voraus, daß die spez. Wärmen des Stoffes im festen und im flüssigen Zustande gleich sind. Da dies nicht der Fall ist, bringt Mazzotto noch eine entsprechende Korrektur an und erhält so die Gleichung

$$T = \frac{T_0}{1-\frac{RT_0}{Q}\cdot \lg x}\left(\frac{1+\Delta-(C_1-C_2)(T_0-T)}{Q}\right).$$

Da aber C_1-C_2 beim Sn sehr klein ist, kann man diese Korrektur vernachlässigen. Berücksichtigt man aber andrerseits, daß sich das Hg in den Sn-Amalgamen teilweise polymerisiert hat, so ist

Digitized by Google

an Stelle der Konz. x eine andere zu setzen, nämlich $x_1 = \frac{nx}{nx + 1 - x}$, wo n den Polymerisationsgrad des Hg ausdrückt. Setzt man $n = 1{,}25$, so erhält man dann eine theoretische Schmelzkurve, die mit der experimentell ermittelten gut zusammenfällt.

Die experimentellen Untersuchungen in binären Systemen sind außerordentlich zahlreich und betreffen hauptsächlich Metallegierungen. Jedoch sind auch unter den übrigen Systemen mehrere recht wertvolle und wichtige.

Das Gleichgewicht zwischen Natriumkarbonat und Wasser haben R. C. Wells und McAdam jr.[1] untersucht. Dieses System kann nur dann als binär betrachtet werden, wenn das Verhältnis $Na_2O : CO_2$ konstant gehalten und z. B. die Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft vermieden wird. Die Vff. stellten drei Hydrate des Natriumkarbonats und ihre Umwandlungstempp. fest. Dekahydrat $\overset{32{,}00^\circ}{\rightleftarrows}$ Heptahydrat $\overset{35{,}37^\circ}{\rightleftarrows}$ Monohydrat und Dekahydrat $\overset{32{,}96^\circ}{\rightleftarrows}$ Monohydrat.

Die Existenzgebiete der Hydrate des Schwefelnatriums haben N. Parravano und M. Fornaini[2] festzulegen versucht. Es handelt sich um Na_2S mit 9, 6, $5^1/_2$, 5 und $4^1/_2$ H_2O.

Während man im allgemeinen zur Untersuchung der Schmelzen von Salzgemischen das thermometrische Verfahren und die Bestimmung von Schmelzkurven anwendet, untersucht S. Shemtschushny[3] auch die Mikrostruktur der Erstarrungsprodukte. Nach seinen mit Loevinsohn-Lessing gemachten Beobachtungen unterscheidet sich die Mikrostruktur dieser Salzgemische nicht von derjenigen der Legierungen. Auch die nachfolgenden Untersuchungen beweisen dies, bei denen die Erstarrungstempp. mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von Kurnakow aufgenommen wurden. 1. System $KCl + K_2CrO_4$. Das K_2CrO_4 schmilzt bei 984° und erleidet bei 679° eine Umwandlung, die von einem Farbenumschlag von Gelb nach Rot begleitet wird. Der eutektische Punkt liegt bei 658° mit 31,5 Mol-Proz. K_2CrO_4. Auf der K_2CrO_4-Seite scheint Bildung von Mischkristallen einzutreten, die in maximo 4 Mol-Proz. KCl enthalten können. 2. System $KCl + K_2Cr_2O_7$. Das Bichromat erstarrt bei 395° zu dunkelroten Kristallen, die bei 236° heller werden und zu einem voluminösen Pulver zerfallen. Der eutektische Punkt liegt bei 366° und 27,5 Mol-Proz. KCl. Auf der Bichromatseite findet Mischkristallbildung statt mit

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 721.
2) Atti R. Accad. Lincei Rom (5), **16**. II. 964.
3) J. Russ. Physik. Chem. Gesell. **38**. 1135.

Digitized by Google

einem maximalen Gehalt von 25 % KCl. 3. System KCl + AgCl. Das Kaliumchlorid schmilzt bei 790°, das Silberchlorid bei 451°. Der eutektische Punkt liegt bei 306° und 30 Mol-Proz. KCl. Mischkristalle treten nicht auf, Verbb. merkwürdigerweise auch nicht.

Die K- und Na-Salze sind bei gewöhnlicher Temp. nicht isomorph. Andrerseits erhielt Le Chatelier beim Zusammenschmelzen der Sulfate und Karbonate stetige Schmelzkurven, so daß man folgern muß, daß sich diese Salze aus den Schmelzen nicht im reinen Zustande abscheiden. N. S. Kurnakow und S. F. Żemczużnyj[1] haben deshalb die Halogenide des Na und des K zusammengeschmolzen und die Erstarrungskurven aufgenommen. Es zeigte sich, daß NaCl und KCl, NaBr und KBr, NaJ und KJ beim Erstarren feste Lsgg. miteinander bilden. Im Gegensatze zu diesen Salzpaaren bilden NaF und KF keine Mischkristalle miteinander, sondern kristallisieren aus den Schmelzen im reinen Zustande aus. Der eutektische Punkt der Erstarrungskurve liegt bei 699° und 40 Mol-Proz. NaF. Die gegenseitige Lsl. im festen Zustande ist beschränkt.

R. Nacken[2] hat die Halogensalze des Cd miteinander verschmolzen. $CdCl_2$ und $CdBr_2$ und ebenso $CdBr_2$ und CdJ_2 bilden miteinander Mischkristalle in allen Verhältnissen. Das Minimum der sehr flachen Erstarrungskurve liegt bei 550° und 40 Mol-Proz. $CdCl_2$. CdJ_2 und $CdCl_2$ liefern nur eine beschränkte Reihe von Mischkristallen.

Recht eingehend hat auch derselbe Vf.[3] die Bildung und Umwandlung von Mischkristallen und Doppelsalzen in den binären Systemen der dimorphen Sulfate von Li, Na, K und Ag untersucht. Nach einer theoretischen Diskussion der möglichen Verhältnisse ermittelt er die Umwandlungstempp. des Li_2SO_4 zu 573°, des Na_2SO_4 zu 234°, des K_2SO_4 zu 595° und des Ag_2SO_4 zu 412°. Kontinuierliche Erstarrungskurven, d. h. eine vollständige Reihe von Mischkristallen wurden festgestellt in den Systemen: $Na_2SO_4 - K_2SO_4$, $Na_2SO_4 - Ag_2SO_4$, $K_2SO_4 - Ag_2SO_4$. Ferner wurden die Verbb. $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, $2Li_2SO_4 \cdot 3Na_2SO_4$, $2Li_2SO_4 \cdot 3Ag_2SO_4$, $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ und $K_2SO_4 \cdot 3Ag_2SO_4$, die zum Teil mit den Komponenten noch Mischkristalle liefern oder beim Abkühlen sich in andere Produkte umwandeln.

In einer dritten Arbeit[4] bespricht Nacken den Verlauf der Erstarrungskurve eines binären Systems an einer Stelle, die dem Auf-

1) Z. anorg. Chem. **52**. 186.
2) Centr. Min. u. Geol. **1907**. 301.
3) Diss. Göttingen 1907.
4) Centr. Min. u. Geol. **1907**. 329.

Digitized by Google

treten einer Verb. entspricht. Nach Roozeboom liegt in Systemen, bei denen die feste Phase mit den Komponenten nicht mischbar ist, keine Diskontinuität der Dampfdruck- und der Erstarrungskurve vor, und nach W. Ostwald soll die Erstarrungskurve auch dann kontinuierlich sein, wenn sich die Verb. mit den Komponenten mischt. Indessen hat Vf. auf der Erstarrungskurve des Systems Li_2SO_4—Na_2SO_4 und auf der Umwandlungskurve des Systems Na_2SO_4—K_2SO_4 Knicke gefunden, durch welche das Auftreten der Verbb. $2\,Li_2SO_4 \cdot 3\,Na_2SO_4$ und $Na_2SO_4 \cdot 3\,K_2SO_4$ angezeigt wird. Da auch von anderen Forschern ähnliche Beobachtungen gemacht sind, so unterzieht Vf. den Beweis von Roozeboom und von Stortenbecker an den Hydraten des $CaCl_2$ einer Prüfung und findet, daß die Äste der Dampfdruckkurve, die einem System mit geringerem und einem solchen mit größerem Gehalte an Wasser entsprechen, als dem Hydrate $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ zukommt, im Schmelzpunkte dieses Hydrates einen Knick bilden, der um so schärfer hervortritt, je größer die Vol-änderung beim Schmelzen des Hydrates ist. Ein Gleiches gilt für die Äste der Erstarrungskurve. Nur wenn die Vol-änderung gleich Null ist, findet ein kontinuierlicher Übergang statt. Im allgemeinen wird sich aber die Bildung einer Verb. durch einen Knick bemerkbar machen.

W. Plato[1] hat die Erstarrungskurven der Erdalkalifluoride in Gemischen mit den übrigen Erdalkalihalogeniden festgelegt. Er stellt dabei das Auftreten der Verbb. $CaCl_2 \cdot CaF_2$, $SrCl_2 \cdot SrF_2$ und $BaCl_2 \cdot BaF_2$ und der entsprechenden Eutektika fest. Auf Grund seines Materials erweitert er dann die Regelmäßigkeiten, die O. Ruff[2] bei der Zus. der Eutektika gewisser Salze früher gefunden zu haben vermeint.

Das Gleichgewicht zwischen Natriumthiosulfat und Wasser haben H. M. Dawson und C. G. Jackson[3] untersucht. Sie weisen die Umwandlungen der versch. Hydrate dilatometrisch nach und finden unterhalb 40° nicht weniger als sechs Zustände. 1. Prim. Pentahydrat. 2. Sek. Pentahydrat. 3. Sek. Tetrahydrat und gesättigte Lsg. 4. Prim. Tetrahydrat und gesättigte Lsg. 5. Sek. Monohydrat und gesättigte Lsg. 6. Unterkühlte Fl. Die Dichte der unterkühlten Fl. ist $D_4^{20} = 1{,}6730$, die des prim. Pentahydrats $D_4^{20} = 1{,}750$ und die des sek. Pentahydrats $D_4^{20} = 1{,}702$. Die auffallende Vol-änderung bei der Umwandlung sek. → prim. Pentahydrat eignet sich als Vorlesungsversuch.

1) Z. physik. Chem. **58**. 350.
2) Dieses Jahrb. **10**. 84 (1903).
3) Proc. Chem. Soc. **23**. 75.

Digitized by Google

R. Kremann und F. Kerschbaum[1] haben die Erstarrungskurve des Systems KJ—H_2O in der Nähe des eutektischen Punktes mit größerer Genauigkeit in der Hoffnung bestimmt, dabei Hydrate des Kaliumjodids aufzufinden. Indessen verlaufen die beiden Kurvenäste glatt bis zum eutektischen Punkte, der bei —23,1° und 55,6 Gewichts-Proz. KJ liegt, in guter Übereinstimmung mit den Meusserschen[2] Zahlen.

Als Vorarbeit für die Bestimmung des Existenzgebietes des Ferroammoniumsulfats hat F. Fraenckel[3] die Existenzgebiete des Ferrosulfats festgelegt. Zwischen 0° und 100° sind nur drei Hydrate des Ferrosulfats mit wäss. Lsg. im stabilen, vollständigen Gleichgewichte. Das Heptahydrat ist von —1,82° bei +56,6° beständig, darauf folgt bei 64,4° das Tetrahydrat, an welches sich dann das Monohydrat anschließt.

Der Frage nach der Verb-fähigkeit der Halogene unter sich ist seit langem Beachtung geschenkt worden. Stortenbeker hat als erster die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems J—Cl untersucht und aus der Erstarrungskurve auf die Existenz der Verbb. α-JCl, β-JCl und JCl_3 geschlossen. Später hat Meerum Terwogt im System Br—J die Verb. JBr aufgefunden, die sich mit dem Komponenten in allen Verhältnissen zu Mischkristallen vereinigt. B. J. Karsten[4] untersucht jetzt das System Br—Cl. Aus der Erstarrungskurve ergibt sich, daß die beiden Komponenten keine Verb. bilden, wohl aber eine vollständige Reihe von Mischkristallen. Dadurch wird sehr unwahrscheinlich, daß im flüssigen und im Dampfzustande irgend welche bestimmten Verbb. bestehen. Dies wird auch durch die Form der Siedepunktskurven bestätigt. Zur Ergänzung der Stortenbekerschen Arbeit legt Karsten noch die Siedepunktskurve des Systems J—Cl fest. Aus der Form der Kurve ergibt sich, daß die Verb. JCl im Gaszustande beständig ist und daß JCl_3 dabei nach der Gleichung $JCl + Cl_2$ zerfällt. Überblickt man sämtliche vier Halogene, so ergibt sich, daß Fluor und Chlor weder eine Verb. noch Mischkristalle, wahrscheinlich aber ein Eutektikum bilden, daß Chlor und Brom nur Mischkristalle, und Brom und Jod Mischkristalle und eine Verb. bilden.

H. Pélabon hat das Verhalten von Selen gegen Blei bei höheren Tempp. untersucht.[5] Es existiert eine Verb. PbS vom Schmelzpunkt 1065°. Einen eutektischen Punkt zwischen diesem Maximum und

---

1) Z. anorg Chem. **56**. 218. 2) Ib. **44**. 79. 3) Ib. **55**. 223.
4) Ib. **53**. 365 5) C r **144**. 11 9.

Digitized by Google

dem Schmelzpunkt des reinen Pb 325° hat Vf. nicht beobachtet. Enthält die Schmelze mehr als 45 % Se, so bilden sich zwei flüssige Phasen, von denen die eine, die an Se gesättigte Lsg. von PbSe, konstant bei 373° erstarren soll. Eine eingehendere Untersuchung dieser Verhältnisse fehlt leider.

In ähnlicher unzureichender Weise hat Pélabon[1] auch noch die Gleichgewichte zwischen Thallium einerseits und S, Se, Te andererseits untersucht. Auch hier können mehrere flüssige Phasen nebeneinander existieren, z. B. Thallium und Tl_2S, Tl_2S_5 und S, Tl und Se, Tl_2Se_5 und Se, gesättigt mit Tl_2Se_5, ferner Tl und Tl_2Te. Auch in diesen Fällen ist eine sorgfältigere Untersuchung wünschenswert.

Das Zustandsdiagramm des Systems Cu — Te hat M. Chikashigé[2] aufgestellt. Danach existieren die beiden Verbb. Cu_4Te_3 und Cu_2Te, von denen die letztere in drei Modifikationen aufzutreten vermag und mit Te Mischkristalle bilden kann. Cu_4Te_3 kann in zwei Formen auftreten.

Zinn und Tellur hat H. Fay[3] verschmolzen. Es existiert eine Verb. SnTe vom Schmelzpunkt 769°, die mit Te ein Eutektikum von 85 % Te und vom Schmelzpunkt 399° bildet. Der zweite eutektische Punkt konnte wegen der Schwerlsl. des SnTe in geschmolzenem Sn nicht bestimmt werden.

K. Friedrich[4] hat in Gemeinschaft mit A. Leroux und mit F. Bennigsen die Gleichgewichte zwischen Arsen einerseits und Zn, Fe, Ni andererseits aufzuklären versucht. Aus dem As-Zn-Diagramm bis 13,9 % As ergibt sich, daß Zn und As wahrscheinlich Mischkristalle bilden und daß diese Legierungen starke Neigung zum Saigern haben. Das Fe-As-Diagramm wurde von 91,6 bis 44 % Fe ausgearbeitet, wobei fünf Kristallarten festgestellt wurden. Nachgewiesen wurde die Existenz der Verbb. Fe_2As und Fe_3As_2, sehr wahrscheinlich ist FeAs. Besondere Neigung zum Saigern ist nicht vorhanden. Beim Ni-As-System wurde das Zustandsdiagramm von 0 bis 57,4 Gewichtproz. As bestimmt und neben drei ungesättigten Gruppen von Mischkristallen wurden noch sechs Kristallarten aufgefunden. Die Verb. Ni_5As_2 tritt in zwei Modifikationen auf. Ferner existieren noch die Verbb. Ni_3As_2 und NiAs. Die Legierungen haben keine besondere Neigung zum Saigern.

Das wichtige Gebiet der Eisen-Kohlenstofflegierungen hat auch in diesem Berichtsjahre eingehende Bearbeitung erfahren, wie die

1) C. r. **145**. 118.
2) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1265.
3) J. Am. Chem Soc. **29**. 1265.
4) Metallurgie **3**. 1, 129, 200.

Digitized by Google

Dissertation von P. Goerens[1] beweist. Berechnet man das Molgewicht des C im Eisen aus der Gefrierpunktserniedrigung, so kommt man zu sehr versch. Werten, je nachdem man Lsgg. mit 1 oder 3 % C zugrunde legt. Dies erklärt sich am besten dadurch, daß der C nicht als solcher, sondern als Fe_3C vorhanden ist. Dann entsprechen 3 % C aber 45 % Fe_3C und in einem derartig konz. System ist die Rothmundsche Berechnungsweise nicht mehr zulässig. Von den vorgeschlagenen Zustandsdiagrammen für das graphitfreie System C—Fe scheint das von Roozeboom-Benedicks das zutreffendste zu sein. Hiernach bestehen rasch abgekühlte (weiße) Fe-C-Legierungen mit 0 bis 2 % C nach vollständiger Erstarrung aus einer homogenen festen Lsg. von Fe_3C in γ-Ferrit, den γ-Mischkristallen, Legierungen mit 2 bis 4,2 % C aus einem Gemisch von primär ausgeschiedenen γ-Mischkristallen und Eutektikum, Legierungen mit 4,2 % C aus dem Eutektikum ($Fe_3C + \gamma$-Mischkristalle) allein, Legierungen mit mehr als 4,2 % C aus einem Gemisch von Eutektikum und primär ausgeschiedenem Fe_3C. Bei den graphithaltigen Legierungen liegen die Verhältnisse nicht so einfach und Goerens stellt zur Erklärung die Hypothese auf, daß der Graphit ein Bestandteil ist, der erst sekundär durch Zerlegung des Cementits Fe_3C gebildet wird. Zu diesem Zwecke muß aber der Cementit als solcher, nicht gelöst, vorhanden sein und die Temp. muß genügend lange auf einer dieser Zerlegung günstigen Höhe verbleiben. Die Zeit hierfür ist immer länger, je niedriger die Temp. ist, da die Gschw. der Zerlegung $Fe_3C = 3Fe + C$ mit der Temp. wächst. Nach dieser Hypothese können alle Erscheinungen, wie die Bildung der „Graphitnuß“ und des Garschaumes, und der höhere Schmelzpunkt des grauen Roheisens befriedigend erklärt werden.

Die thermische Behandlung hat großen Einfluß auf das Gefüge der Fe-C-Legierungen. Die Entstehung der Temperkohle bei den Umwandlungen der bereits erstarrten Legierungen läßt sich am leichtesten ähnlich wie beim Graphit erklären. Die feste Lsg. des Fe_3C in γ-Ferrit (mikrographisch Austenit) wandelt sich nach den Versuchen Goerens nach folgender Gleichung um: Austenit → Martensit → Troostit → (Osmondit) → Sorbit → lamellarer Perlit → körniger Perlit. Bei sehr langer Erhitzungsdauer kann schließlich das System mit elementarem C (Temperkohle) infolge sekundären Zerfalls des im Perlit enthaltenen Cementits erreicht werden.

---

1) Diss. Halle 1907; Stahl und Eisen **27**. 1093; Metallurgie **3**. 175; **4**. 137, 173.

Digitized by Google

Eine weniger eingehende Arbeit von W. Campbell[1] und ein Vortrag von H. Kindler[2] seien hier nur erwähnt, da sie nichts Wesentliches zur Sache bringen.

Aus dem Tammannschen Laboratorium sind wiederum eine große Anzahl von Untersuchungen binärer Legierungen hervorgegangen, von denen hier nur die wichtigsten erwähnt werden können. Cu und Ni bilden nach W. Guertler und G. Tammann[3] eine lückenlose Reihe von nichtmagnetisierbaren β-Mischkristallen, die sich beim Abkühlen in magnetisierbare α-Mischkristalle umwandeln. Nach A. v. Vegesack[4] lösen sich etwa 2,5 % Tl in geschmolzenem Zink auf und etwa 5 % Zn in geschmolzenem Tl. Mischkristalle scheinen sich nicht zu bilden. Im System Fe—Zn stellte derselbe Vf. das Auftreten der beiden Verbb. $FeZn_3$ und $FeZn_7$ fest, außerdem von mehreren Mischkristallen. R. Ruer[5] nahm das Schmelzdiagramm Pd—Pb auf und schloß daraus auf das Entstehen von fünf Verbb. beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten. Von diesen Verbb. sind nur zwei ohne Zers. schmelzbar. Ihre Zus. entspricht den Formeln $PdPb_2$ vom Schmelzpunkt 454° und Pd_3Pb vom Schmelzpunkt 1219°. Die übrigen Verbb. sind nicht ohne Zers. schmelzbar, sondern spalten sich bei den Tempp. 495° bezw. 596° und 830° in eine Schmelze und eine andere Kristallart. Ihre Zus. konnte nicht genau ermittelt werden. Die sich bei 495° zersetzende Verb. ist wahrscheinlich PdPb, die bei 830° sich zersetzende Pd_2Pb, während die Zus. der bei 596° unter Zers. schmelzenden Verb. zwischen 37,5 und 40,7 % Pd liegt. K. Lewkonja[6] hat im System Pb—Tl eine Reihe von Mischkristallen mit 0 bis 5% Pb aufgefunden. Von 5 bis 24% Pb findet sich dann eine Mischungslücke, woran sich von 24 bis 100% Pb eine zweite Reihe von Mischkristallen anschließt, die aus der Verb. $PbTl_2$ vom Schmelzpunkt 374° und den beiden Komponenten bestehen. Über die Legierungen des Fe mit Sn berichten E. Isaac und G. Tammann[7], daß Eisen und Zinn im flüssigen Zustande eine Mischungslücke von 50 bis 89% Sn bei 1140° aufweisen. Kristallisiertes γ-Eisen vermag bis zu 19% Sn aufzulösen. Die Lsl. von Sn in α-Ferrit ist hiervon nicht merklich versch., und der Zinngehalt ist von keinem merklichen Einfluß auf die Temp. des Verlustes der magnetischen Permeabilität des Eisens. Sn und Fe bilden mindestens eine Verb., deren Zus. aber noch unbekannt ist. Die Eisen-Zinn-Verb., die sich bei 893° bildet, ist gegen Säuren

1) J. Frankl. Inst. **163**. 407.
2) Chemikerz. **31**. 767.
3) Z. anorg. Chem. **52**. 25.
4) Z. anorg. Chem. **52** 30.
5) Ib. **52**. 345.
6) Ib. **52**. 452.
7) Ib. **53**. 281.

Digitized by Google

widerstandsfähiger als ihre beiden Komponenten, doch nicht in dem Maße, daß auf diesem Wege ihre Trennung möglich wäre. Bei 780° liegt ein Umwandlungspunkt dieser Verb., und wenn sich keine zweite Eisen-Zinn-Verb. bildet, so besitzt jene erste Verb. noch einen zweiten Umwandlungspunkt bei 496°. Dieselben Vff. berichten über Gold und Zinn, daß sich beide Komponenten im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischen, daß aber im kristallisierten Zustande eine Mischungslücke besteht, die bei 1168° von 28 bis 63 % Au reicht und sich mit fallender Temp. auf 18 bis 85 % Au verbreitert. Das Gold hat auf die Umwandlungspunkte des Eisens wie das Zinn keinen merklichen Einfluß. Fr. Doerinckel[1] hat mehrere Legierungen des Platins untersucht. Pt bildet mit Au und mit Cu eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, beim Ag geht diese Reihe nur bis zum Pt-Gehalte von 48 %. Zu Pb und Sn zeigt das Platin eine weit größere Affinität und bildet mit ihnen eine Anzahl von Verbb. Beim Blei konnte nur für eine Verb. die Formel PbPt festgestellt werden, während die Zus. der beiden anderen, einer Pt-reicheren und einer Pt-ärmeren, nicht ermittelt werden konnte. Für die vier Verbb. des Pt mit Sn dürfen die Formeln Pt_3Sn und PtSn als sicher festgelegt gelten, während die Zus. der beiden anderen Verbb. wahrscheinlich den Formeln Pt_2Sn_3 und Pt_3Sn_8 entspricht. Pt_2Sn_3 tritt in zwei Modifikationen auf. Es scheint hiernach die Verwandtschaft des Pt zu den ausgesprochen elektropositiven Metallen eine geringere zu sein als zu denen, die, in der Mitte des periodischen Systems stehend, bald als Säurebildner und bald als Basen auftreten. Die genannten Pt-Verbb. haben mit nur einer Ausnahme die Eigentümlichkeit, nicht unzersetzt schmelzbar zu sein. Nur PtSn schmilzt zu einer homogenen Fl., während alle übrigen zu einer Schmelze bestimmter Konz. und einer neuen, höher schmelzenden Kristallart zerfallen. Dies Verhalten erinnert sehr an die analogen Goldverbb.: Von den Verbb. des Goldes mit Pb und mit Sn ist auch allein AuSn unzersetzt schmelzbar. Den lückenlosen Mischkristallreihen von Pt-Cu und PtAu entsprechen die lückenlosen Mischkristallreihen der analogen Pd-Legierungen. Nur im Verhalten dem Ag gegenüber zeigen Pt und Pd einen Unterschied: Während Pt und Ag eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, existiert in der Reihe der Pt-Ag-Legierungen eine Mischungslücke, die sich von 48 % wahrscheinlich bis sehr nahe zum reinen Pt erstreckt. Das Endglied dieser Mischkristallreihe entspricht nahezu der Formel $PtAg_2$.

1) Z. anorg. Chem. 54. 333.

Digitized by Google

Die von Tammann aufgestellte Regel, nach der die zu einer engeren Gruppe des periodischen Systems gehörigen Elemente mit einem beliebigen Elemente entweder alle Verbb. bilden, oder nach der sich keines der Elemente der natürlichen Gruppe mit jenem Elemente verbindet, wird durch die Pt-Pb- und Pt-Sn-Legierungen bestätigt. Ebenso entspricht das Verhalten von Cu, Ag und Au vollkommen den Forderungen jener Regel, indem sie sowohl mit Pt, als auch mit Pd Mischkristalle bilden.

R. S. Williams[1] untersuchte die Legierungen des Sb mit Mn, Cr, Si und Sn, des Bi mit Cr und Si, und des Mn mit Sn und Pb. Antimon und Mangan mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen und geben zwei Verbb., Sb_2Mn_3 und $SbMn_2$. Außerdem finden sich zwei Reihen von Mischkristallen. $SbMn_3$ bildet mit Sb Mischkristalle von 50 bis 60 Atomproz. Mn. Die Verb. $SbMn_2$ nimmt sowohl Sb wie auch Mn auf, wodurch eine Reihe von Mischkristallen mit 65 bis 69 Atomprozz. Mn gebildet werden. Cr und Sb mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen und bilden zwei Verbb. Sb_2Cr und SbCr. Außerdem sind zwei Reihen von Mischkristallen vorhanden. SbCr bildet mit Cr eine Reihe von Mischkristallen, deren Endglied der gesättigte Mischkristall mit 52,5 Atomproz. Cr ist. Cr nimmt Sb auf, um eine Reihe von Mischkristallen zu bilden, deren Reihe ein gesättigter Mischkristall mit 94,0 bis 95,0 Atomproz. Cr ist. Sb und Sn mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen und bilden miteinander drei Reihen von Mischkristallen, die sich von 0 bis 8, von 49,8 bis 52,8 und von 90 bis 100 Atomproz. Sb erstrecken. Das Endglied der mittleren Reihe von Mischkristallen kann seiner einfachen Zus. wegen auch als eine chem. Verb. betrachtet werden. Aus den Sb-Si-Legierungen kristallisiert keine Verb., da aus allen Schmelzen der Rest beim Schmelzpunkte des Sb kristallisiert. Die primär sich ausscheidenden Kristalle sind Si-reiche Mischkristalle. Das Endglied enthält etwa 1% Sb. Flüssiges Si und Sb sind beim Schmelzpunkte des Si ineinander nicht lsl. Die gegenseitige Lsl. des geschmolzenen Bi und Cr beim Schmelzpunkte des Cr ist auffallend gering. Mn und Sn mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen und bilden drei Verbb.: $SnMn_4$, $SnMn_2$ und SnMn (?). Außerdem ist eine Reihe von Mn-reichen Mischkristallen vorhanden, deren Endglied der gesättigte Mischkristall mit etwa 4 Atomproz. Sn ist. Die Verb. $SnMn_4$ ist polarmagnetisch und die Verb. $SnMn_2$ schwach magnetisierbar

1) Z. anorg. Chem. 55. 1.

Digitized by Google

während die Verb. MnSn nicht merklich magnetisierbar ist. Mangan und Blei sind im flüssigen Zustande nur unvollkommen mischbar. Es liegt eine Mischungslücke von 12 bis 90 Gewichtsproz. Mn vor. Im festen Zustande findet keine Mischbarkeit statt. Verbb. treten nicht auf.

E. Isaac und G. Tammann[1] finden ferner, daß sich Eisen weder im festen noch im flüssigen Zustande in Pb oder Bi löst und mit ihnen auch keine Verbb. bildet. In Tl löst es sich im kristallisierten Zustande nicht auf. Ob es sich in flüssigem Tl löst, kann man bei gewöhnlichem Druck nicht entscheiden, da der Schmelzpunkt des Fe über dem Siedepunkte des Tl liegt. Cd löst sich in Fe nicht. Ob aber das Fe in geschmolzenem Cd unlsl. ist oder eine unlsl. Verb. bildet, läßt sich nicht entscheiden. Dieselben Vff. haben auch die Legierungen des Platins mit Eisen untersucht.[2] Fe und Pt bilden bei höheren Tempp. eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Bei tieferen Tempp. treten Umwandlungen ein, durch welche diese Reihe in zwei weitere Reihen von Mischkristallen zerfällt, von denen die eine sich von 0 bis 50% Pt, die andere von 60 bis 100% Pt erstreckt. Das Zustandsdiagramm der Eisen-Platin-Legierungen ist dem der Eisen-Nickel-Legierungen ziemlich analog. Der Hauptunterschied ist wohl der, daß die Nickelstahle bei hohen Tempp. zwei Reihen von Mischkristallen, die Platinstahle aber nur eine Reihe bilden.

Bei der Untersuchung der Legierungen des Fe mit Mo wurden Lautsch und G. Tammann[3] durch Erscheinungen, die bei binären Systemen nicht auftreten dürfen, zu der Annahme geführt, daß sich aus Fe und Mo eine Verb. X bildet. Die Gschw. der Bildung und des Zerfalls dieser Verb. während der Kristallisation muß gering sein im Vergleich zur Gschw. der Konz-änderung durch die Kristallisation in der Schmelze. Eine ähnliche Hypothese war schon früher bei den Al-Sb-Legierungen gemacht worden, wo sich die Verb. AlSb mit geringer Gschw. bildet. Bei den Fe-Cr-Legierungen nehmen W. Treitschke und G. Tammann[4] ebenfalls die Bildung einer Verb. mit relativ geringer Bildungsgschw. an. Die Struktur und die Eigenschaften der Chromstahle hängen demnach nicht nur von ihrem Gehalte an Cr ab, sondern auch von der Temp., auf welche dieselben im flüssigen Zustande erhitzt worden sind, wenn die Schmelzen ziemlich schnell bis zur Temp. des Beginns der Kristallisation gekühlt werden. Unter diesen Bedingungen kann man eine Reihe von Chromstahlen derselben Zus., aber von erheblich versch. Eigenschaften durch Erhitzen einer Schmelze auf versch. Tempp. erzeugen.

---

1) Z. anorg. Chem. 55. 58. 2) Ib. 55. 63. 3) Ib. 55. 386. 4) Ib. 55. 402.

Digitized by Google

K. Jeriomin[1] findet, daß Cu mit Bi keine Verb. gibt. Der eutektische Punkt liegt bei sehr geringem Cu-Gehalte. Legierungen von 0,5 bis 99,5% Cu enthalten demnach primär gebildetes Cu, umgeben von sekundär gebildetem Bi.

Bei den Zn-Cd-Legierungen fand G. Hindrichs[2] den selten vorkommenden Fall, daß die beiden Komponenten zwar im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, aber keine Verb. und keine Mischkristalle bilden und aus der Schmelze im reinen Zustande auskristallisieren. Der eutektische Punkt liegt bei 270° und 82,6% Cd. Dasselbe Verhalten fand W. Gontermann[3] bei Antimon und Blei, wo sich allerdings noch eine Unregelmäßigkeit insofern bemerkbar machte, als die Schmelzen mit primärer Sb-Absch. bei der eutektischen Temp. nicht einen Haltepunkt, sondern deren zwei aufwiesen, die 4 bis 6° auseinander lagen. Eine sichere Erklärung hierfür konnte nicht gegeben werden.

Als letzte Arbeit aus dem Tammannschen Institute sei hier die Untersuchung von D. P. Smith[4] über die Legierungen des K mit Al, Mg, Zn, Cd, Bi, Sn und Pb erwähnt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten.

Stoffe	Mischbarkeit im flüssigen Zustande	Erstarrungstemp. der einen Schicht	Verbb.	Schmelzpunkt der Verbb.	Polymorphe Umwandlungen
K—Al	Keine	657	Keine	—	—
K—Mg	„	650	„	—	—
K—Zn	Mischungslücke von 0 bis 97% K	585	KZn_{12} (?)	585	α-KZn_{12} — β-KZn_{12} bei 405 bis 510°
K—Cd	Mischungslücke von 17 bis 100% K	468	KCd_{11}	486	
			KCd_7	473	
K—Bi	Vollständige Mischbarkeit	—	KBi_2	554	
			K_9Bi_5 (??)	374	
			K_3Bi_2	422	
			K_3Bi	671	α-K_3Bi — β-K_3Bi bei 280°
K—Sn	„	—	K_2Sn (?)	535	
			KSn (?)	670	
			KSn_2	830(??)	
			KSn_4	600	α-KSn_4 — β-KSn_4 bei 413°
K—Pb	Mischungslücke von 36 bis 75% K	568	K_2Pb	568	
			X	376	α-K_2Pb — β-K_2Pb bei 376°
			KPb_2	337	
			KPb_4	295	

1) Z. anorg. Chem. 55. 412. 2) Ib. 55. 415. 3) Ib. 55. 419. 4) Ib. 56. 109.

Digitized by Google

Außer diesen Arbeiten der G. Tammannschen Schule sind noch eine größere Anzahl anderer Untersuchungen erschienen, die ebenfalls erwähnt werden müssen. Vor allem ist N. S. Kurnakow zu erwähnen, der die metallographischen und ähnliche Untersuchungen mit Hilfe seines selbstregistrierenden Pyrometers[1] ausführt. N. S. Kurnakow und A. N. Kusnetzow[2] haben im System Cd—Na die beiden Verbb. $NaCd_2$ und $NaCd_6$ aufgefunden. Diese letztere Verb. bildet mit Na noch Mischkristalle. Im Gegensatze dazu hatte Matthewson bei Tammann die Verb. $NaCd_5$ und nicht $NaCd_6$ aufgefunden. In Gemeinschaft mit G. J. Żukowski findet Kurnakow[3] bei den Merkuriden des Rb und des Cs die Verbb. $CsHg_2$, $CsHg_4$, $CsHg_6$ und sehr wahrscheinlich auch $RbHg_6$. Zum Schluß sprechen die Vff. im Anschluß an Berthollet den Satz aus, daß das Charakteristische einer bestimmten chem. Verb. nicht notwendig in der Konstanz der Konz. der festen Phase im Gleichgewichtssystem liegt. Auch in der nächsten Abhandlung[4] mit N. A. Puschin werden wieder ähnliche Gedanken geäußert, die wohl auf eine Verkennung der Mischkristalle, der isomorphen Mischungen, festen Lsgg. usw. zurückzuführen sind. In dieser letzten Abhandlung finden sie, daß Pb und Tl eine lückenlose Reihe von Mischkristallen mit einem Maximum des Schmelzpunktes bilden, was schon Roozeboom[5] vermutet hatte. Ebendasselbe wurde für das System Pb—In festgestellt, nur daß hier kein Schmelzpunktsmaximum auftritt. Auch Cu und Ni vermögen nach den Beobachtungen von Kurnakow und S. F. Żemczużnyj[6] keine Verbb., sondern nur eine vollständige Reihe von Mischkristallen zu bilden.

Nach G. J. Petrenko[7] bilden Pb und Ag miteinander weder Mischkristalle noch Verbb. Ag und Sn bilden eine Reihe von Mischkristallen und die dimorphe Verb. Ag_3Sn. Der gesättigte Mischkristall mit 25% Sn zerfällt bei der Abkühlung in die Verb. Ag_3Sn und einen andern gesättigten Mischkristall mit 19% Sn. Die Existenz von Verbb. des Ag mit Metallen der Eisengruppe ist ausgeschlossen.[8] Flüssiges Fe und Co sind bei 1600° in Ag unlsl. Aber Ni bildet mit Ag eine Reihe von Mischkristallen, deren Grenzkonz. 4% Ag nicht übersteigt.

Die Konstitution der Aluminiumbronzen ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt worden. B. E. Curry[9] bringt einige Ergänzungen

1) Z. anorg. Chem. **42**. 184 (1904). 2) Ib. **52**. 173. 3) Ib. **52**. 416.
4) Ib. **52**. 430. 5) Z. physik. Chem. **30**. 496 (1899).
6) Z. anorg. Chem. **54**. 149. 7) Ib. **53**. 200. 8) Ib. **53**. 212.
9) J. Physic. Chem. **11**. 425.

Digitized by Google

zu den Untersuchungen von Carpenter und Edwards. Seine Schmelzkurve enthält sieben Äste, zwei Minima und ein Maximum, dem die Verb. $CuAl_2$ entspricht. Die den einzelnen Ästen entsprechenden Mischkristalle sind zum Teil technisch wertvoll.

Kupfer und Mangan bilden beim Erstarren aus ihrer Schmelze nach S. Żemczużnyj, G. Urasow und A. Rykowskow[1] eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Dasselbe Verhalten wurde im System Mangan—Nickel festgestellt. G. Urasow[2] hat im System Cu—Mg nur zwei Verbb. aufgefunden, Mg_2Cu und $MgCu_2$. Die von Boudouard angegebene Verb. konnte nicht bestätigt werden. Mischkristalle treten nicht auf.

N. Konstantinow[3] bestätigte die Reichardtsche Aufklärung der Cu-Co-Legierungen. Beide Komponenten sind im flüssigen Zustande nur beschränkt mischbar. Im festen Zustande treten keine Verbb., wohl aber Mischkristalle auf.

L. Guillet[4] hat das Zustandsdiagramm des Systems Ni—Sn aufgenommen und neben einer Reihe von festen Lsgg. die Verb. NiSn wahrscheinlich gemacht.

Das Zustandsdiagramm des Systems Hg—K, welches Kurnakow nicht ganz vollständig aufgestellt hatte, wird jetzt von E. Jänecke[5] im vollen Umfange festgelegt. Er findet außer den schon bekannten Verbb. KHg und KHg_2 auch noch drei andere, die früher schon vermutet worden waren, nämlich K_3Hg_9, K_2Hg_9 und KHg_9.

Das technisch wichtige Gebiet der Cu-Legierungen haben E. Heyn und O. Bauer[6] durch eine eingehende Untersuchung des Systems Cu—P erweitert. Es war dabei die Frage zu beantworten, warum sich Phosphorbronzen mit mehr als 15% P nicht herstellen lassen. Cu und P bilden miteinander die Verb. Cu_3P. Der eutektische Punkt zwischen Cu und dieser Verb. liegt bei 707° und 8,27% P. Cu_3P enthält 14,1% P. Die phosphorreicheren Legierungen spalten beim Erhitzen leicht Phosphor ab und es entspricht jeder Temp. ein bestimmter Phosphorgehalt, der unter Abgabe von P als Grenzzustand erreicht wird. Bei 1100° ist dieser Grenzphosphorgehalt 14,1%, entspricht also der Verb. Cu_3P. Der zweifellos vorhandene Einfluß des Dampfdruckes des P wurde nicht untersucht.

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **39**. 787.
2) Ib. **39**. 1566.
3) Ib. **39**. 771.
4) C. r. **145**. 502.
5) Z. physik. Chem. **58**. 245.
6) Z. anorg. Chem. **52**. 129.

Digitized by Google

Phosphorreichere Legierungen kann man durch Erwärmen von Cu-Spänen mit rotem P auf 300 bis 400° erhalten. Die Vff. machen zur Ausführung dieses Verfahrens einen praktischen Vorschlag: Schmilzt man diese phosphorreicheren Legierungen rasch um, so genügt die Zeit nicht, um den Grenzzustand zu erreichen, wodurch die technische Erzeugung von Cu-P-Legierungen bis etwa 15% Cu möglich wird. Die Legierungen mit über 14,1% P bilden Mischkristalle der Verb. Cu_3P mit einer zweiten Verb., welcher vermutlich die Formel Cu_5P_2 zukommt. Diese Mischkristalle haben bei P-Gehalten von mehr als 14,3% P sämtlich den Erstarrungspunkt von etwa 1022°. Diese Temp. entspricht dem Siedepunkte von Schmelzen, die mit diesen Mischkristallen gesättigt sind.

Die Cu-P-Legierungen sind theoretisch von Interesse, da hier der seltene Fall vorliegt, daß aus Mischkristallen die eine Komponente gasförmig abgespalten wird. Heyn und Bauer entwerfen daher ein Diagramm für diesen besondern Fall.

Das System Mn—P haben S. Żemczużnyj und N. Jefremow[1] untersucht. Sie stellen das Auftreten der beiden Verbb. Mn_5P_2 und MnP fest.

Nach E. Rudolfi[2] bildet Cu mit Si zwei Verbb. Cu_3Si und $Cu_{19}Si_4$. Die letztere entsteht in den kristallisierten Konglomeraten. Ferner existieren zwei Reihen von Mischkristallen. Die erste Reihe erstreckt sich von 0 bis 4,5% Si, die zweite, welche im stabilen Zustande nur innerhalb eines sehr kleinen Gebietes existenzfähig ist, von 7,34 bis 8,3% Si. Außerdem finden noch zwei Rkk. in den kristallisierten Konglomeraten statt, indem Mischkristalle zerfallen. Die von Vigouroux und de Chalmot angenommene Verb. Cu_2Si mit 18,25% Si entspricht dem Eutektikum ($Cu_3Si + Si$), und die von Lebeau beschriebene Verb. Cu_4Si mit 10,5% Si dem Eutektikum zwischen Cu_3Si und einem Mischkristall.

W. Herz und A. Guttmann[3] haben die Erstarrungskurven von Bi-$BiCl_3$- und von Bi-$BiBr_3$-Gemischen bestimmt, aus denen das Auftreten von Verbb. $BiCl_2$ und $BiBr_2$ hervorgeht. Das entsprechende Jodür BiJ_2 wurde ebenfalls dargestellt.

Aus dem Schmelzdiagramm des Systems Harnstoff-Phenol[4] hatten R. Kremann und O. Rodinis die Existenz der Verb. H_2N

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **39**. 777.
2) Z. anorg. Chem. **53**. 216.
3) Ib. **56**. 422.
4) W. Mon. **26**. 138 (1906).

Digitized by Google

$\cdot CO \cdot NH_2 \cdot 2\, C_6H_5 \cdot OH$ erschlossen. Die Schmelzkurven des Harnstoffs mit den drei isomeren Kresolen weisen nach R. Kremann[1] auf das Auftreten von Verbb. hin, in denen die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 vereinigt sind.

Die Systeme $CH_3COOH - H_2O$ und $HCOOH - H_2O$ bilden, wie R. Kremann[2] durch Bestimmung der Schmelzkurve zeigen konnte, keine festen Hydrate miteinander. Die eutektischen Punkte liegen bei — 53,5° und 64 % HCOOH, und bei — 27,5° mit 57,5 % $CH_3 \cdot COOH$. Die aus den Schmelzwärmen berechneten Schmelzpunktsdepressionen stimmen mit den gefundenen nur überein, wenn man dem Wasser die doppelte bis dreifache Molgröße zuschreibt.

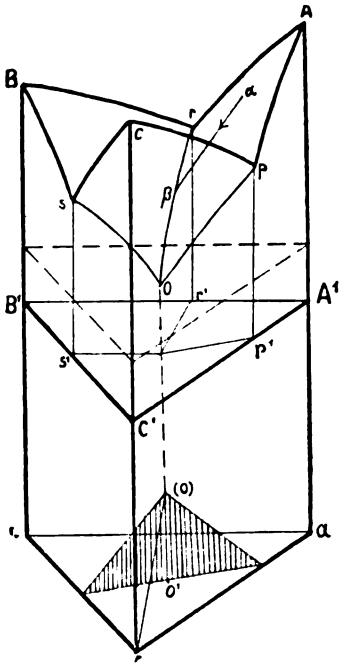


Fig. 3.

Dreikomponentensysteme. — Nachdem G. Tammann[3] die thermische Analyse für binäre Systeme dargelegt und in einigen Fällen mit Erfolg zur Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse benutzt hat, übertragen R. Sahmen und A. v. Vegesack[4] diese Methode auf die ternären Systeme. Sie beschränken sich dabei auf solche Systeme, bei denen die drei Komponenten im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind. Die graphische Darst. erfolgt in der üblichen Weise im gleichseitigen Prisma (Fig. 3).

Die Kurve der Abkühlungsgschw. zeigt im allgemeinen zwei Knickpunkte und einen Haltepunkt auf. Kühlt man die Schmelze ab und trifft sie im Punkte α auf die Gleichgewichtsfläche festflüssig, so zeigt sich hier der erste Knickpunkt, weil sich die Komponente A ausscheidet. Die Schmelze ändert dann ihre Zus. längs $\alpha\beta$, bis im Punkte β sich neben A auch noch die Komponente B ausscheidet und dadurch der zweite Knickpunkt der Abkühlungskurve verursacht wird. Die Zus. der Schmelze ändert sich dann längs βo, bis sie im Punkte o eutektisch unter Absch. sämtlicher drei Komponenten bei konstanter Temp. erstarrt. Hierbei ist an-

1) W. Mon. **28**. 1125.
2) Ib. **28**. 893.
3) Dieses Jahrb. **12**. 108 (1905).
4) Z. physik. Chem. **59**. 257.

Digitized by Google

genommen, daß die drei Komponenten miteinander weder Verbb. noch Mischkristalle bilden. Die eutektischen Haltepunkte werden in Fig. 3 durch eine Ebene wiedergegeben, welche durch den eutektischen Punkt *o* geht und dessen Temp. entspricht. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen wird durch die dreiseitige Hilfspyramide *abco* dargestellt. Die Tempp. der sekundären Kristallisationen lassen sich ebenfalls durch Flächen darstellen, die dadurch charakterisiert sind, daß durch jeden Punkt derselben geradlinige Isothermen gelegt werden können, die der Basis des Prismas parallel sind und die Kanten des Prismas mit den Grenzkurven *ro*, *so* und *po* verbinden. Die graphische Darst. dieser Flächen ist mit Schwierigkeiten verbunden. Diese sekundären Kristallisationsflächen schneiden die Seiten der Prismas in den eutektischen Horizontalen der binären Systeme, die Flächen der primären Systeme in den Grenzkurven, die Horizontalebene der ternären eutektischen Kristallisation in den Graden, welche den eutektischen Punkt *o* mit den Kanten des Prismas verbinden. Außerdem schneiden sich diese Flächen untereinander ebenfalls in den oben genannten Verb-linien, ferner noch in den Grenzkurven und in den Kanten des Prismas. Es gibt sechs solcher Flächen. Die Vff. zeigen, wie man die Lage dieser Flächen durch die Bestimmung der Abkühlungskurven solcher Schmelzen festlegen kann, deren Zus. sich im Konz-dreieck auf einer Geraden befindet. Die einzelnen Versuchsreihen lassen sich in der Ebene des Papiers bequem durch ein „Schnittdiagramm" darstellen. Es sind nur wenige Schnittdiagramme erforderlich, um die Lage der Kurven des monovarianten und des Punktes des nonvarianten Gleichgewichtes im Raumdiagramm zu bestimmen.

Sahmen und v. Vegesack untersuchen dann den etwas komplizierteren Fall, daß zwei Komponenten miteinander Mischkristalle bilden, die dritte Komponente mit den beiden anderen aber weder Verbb. noch Mischkristalle. Ist die Reihe der Mischkristalle lückenlos, so kann die Schmelzkurve der Mischkristalle ein Maximum oder ein Minimum aufweisen oder die Schmelztemp. liegt zwischen denen der beiden Komponenten. Die dadurch im Raumdiagramm sich ergebenden Änderungen werden ausführlich besprochen. Schließlich wird noch der Fall untersucht, daß die Reihe der Mischkristalle eine Lücke aufweist, wodurch die Komplikationen noch vergrößert werden.

E. Jänecke[1] glaubt, daß der eine der soeben behandelten Fälle, daß nämlich in ternären Systemen nur zwei feste Phasen,

1) Z. physik. Chem. **59**. 697.

Digitized by Google

Komponente A und Mischkristall BC auftreten, ziemlich unwahrscheinlich ist. Er betrachtet dies als einen besonderen Fall eines allgemeinen Systems, das er dann bespricht. Indessen zeigen R. Sahmen und A. v. Vegesack[1], daß die von Jänecke behandelten Fälle innere Widersprüche enthalten, und daß die Kristallisation der betreffenden Fälle nicht in der von ihm dargelegten Weise verlaufen kann.

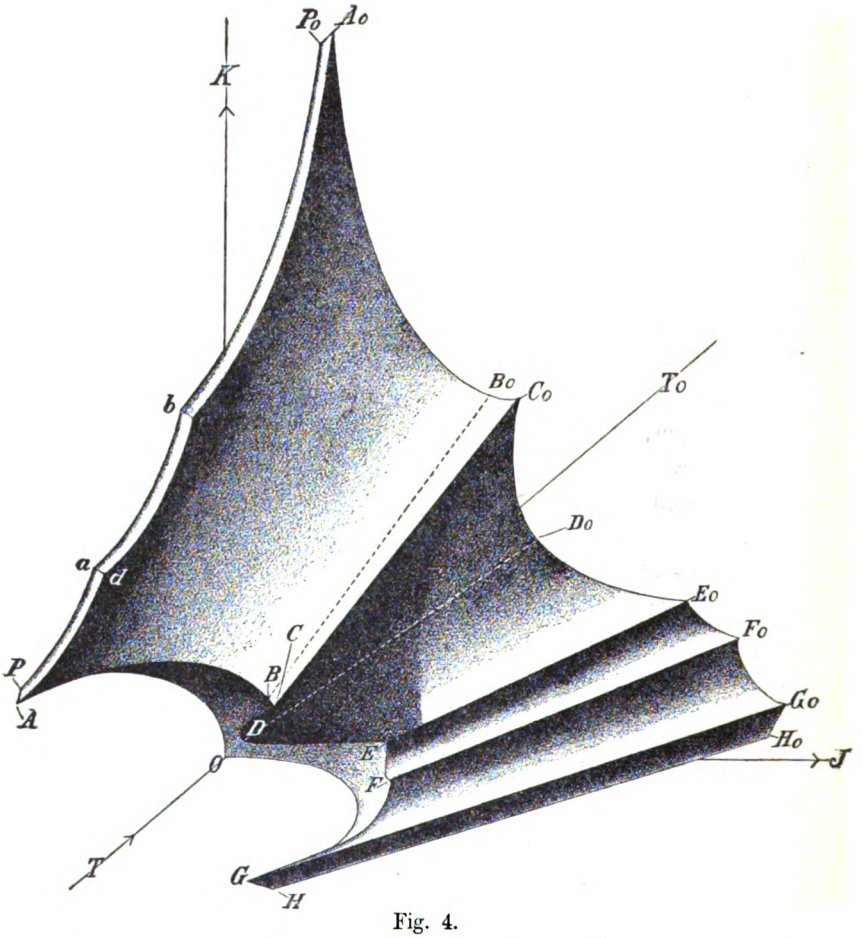


Fig. 4.

Eine Erweiterung der hier angedeuteten Überlegungen zur thermischen Analyse ternärer Systeme gibt A. v. Vegesack[2], indem er auch auftretende binäre Verbb. der Komponenten berücksichtigt.

1) Z. phys. Chem. **60**. 507.
2) Z. anorg. Chem. **54**. 367.

Digitized by Google

L. Mascarelli[1] stellt einige Betrachtungen über die Gleichgewichte in ternären Systemen an und erhält ein praktisch wertvolles Ergebnis, indem er zeigt, wie man instabile binäre Verbb. mit Hilfe einer dritten Komponente, die als Lsg-mittel dient, erhalten kann. Die Erstarrungskurve eines binären Systems zeigt das Auftreten einer binären Verb. nicht immer durch ein Maximum an, da dieses Maximum durch einen stabileren Kurvenast verdeckt sein kann, wenn die Verb. beim Aufsteigen auf ihrem Kurvenaste zerfällt. Durch Zufügen einer dritten Komponente, welche mit den beiden ersten keine Verbb. oder Mischkristalle bildet, kann man die Erstarrungstemp. der Verb. nun derart erniedrigen, daß sich das Maximum, welches dieser Verb. entspricht, ausbilden kann.

Nachdem im vorigen Berichtsjahre die phasentheoretischen Untersuchungen Schreinemakers über versch. Alkalichromate erwähnt worden waren[2], ist diesmal über eine eingehende Arbeit von J. Koppel und R. Blumenthal[3] über das System $K_2O—CrO_3—H_2O$ zu berichten. Die Resultate lassen sich aus Fig. 4 erkennen, in der TOT_0 die Temp-achse, OK die K_2O-Achse und OJ die CrO_3-Achse bedeutet. Die vertikalen Senkrechten auf der Fläche TOJ stellen also die K_2O-Gehalte, die Senkrechten auf der Fläche TOK die Chromsäuregehalte der Lsgg. dar. Das zwischen diesen beiden Flächen liegende räumliche Gebilde stellt alle im tenären System $K_2O—CrO_3—H_2O$ möglichen Lsgg. dar. Die Bedeutung der einzelnen Teile des Modells ergibt sich aus folgender tabellarischer Zusammenstellung.

1. Flächen (divariante Systeme).

Bezeichnung der Fläche	Bodenkörper
$PAda$	$KOH \cdot 4H_2O$
$adcb$	$KOH \cdot 2H_2O$
bcA_0P_0	$KOH \cdot H_2O$ (bis 143°; höher unbekannt)
$A_0cdABCC_0B_0$[4]	K_2CrO_4
$C_0CDEE_0D_0$[5]	$K_2Cr_2O_7$
E_0EFF_0	$K_2Cr_3O_{10}$
F_0FGG_0	$K_2Cr_4O_{13}$
G_0GHH_0	CrO_3
$PABCDEFGHO$ . . .	Eis
$P_0A_0B_0D_0E_0F_0G_0H_0O_0$.	— (Dampfdruck = 760 mm).

1) Atti R. Accad. Lincei Roma (5), **16**. II, 691.
2) Dieses Jahrb. **13**. 99 (1906). 3) Z. anorg. Chem. **53**. 228.
4) In dieser Fläche liegt die Lsl-linie BB_0 des K_2CrO_4.
5) In dieser Fläche liegt die Lsl-linie DD_0 des $K_2Cr_2O_7$.

Digitized by Google

Die in den Grenzkurven und in den invarianten Punkten koexistierenden festen Phasen ergeben sich dann leicht aus dieser Tabelle.

Die Entstehung der Kaliumsalze kondensierter Chromsäuren ist demnach ein der Doppelsalzbildung ganz analoger Vorgang.

Das System $ZnO—CO_2—H_2O$ suchte H. Mikusch[1] phasentheoretisch aufzuklären. Von den zahlreichen, in der Literatur beschriebenen basischen Zinkkarbonaten sind sämtliche, mit Ausnahme eines einzigen, als feste Lsgg. von Zinkhydroxyd und neutralem Zinkkarbonat zu betrachten. Chem. Individualität kommt nur dem Salze $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2 \cdot 4\,H_2O$ zu. Dadurch wird die Behauptung K. Krauts bestätigt, daß alle zwischen den Verbb. $ZnO \cdot CO_2$ und $5\,ZnO \cdot 2\,CO_2$ liegenden Hydrokarbonate Gemenge sind.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte zwischen H_2O, KCl und $HgCl_2$ stellte W. Tichomirow[2] neben KCl und $HgCl_2$ noch $HgCl_2 \cdot 2KCl$, $HgCl_2 \cdot KCl$ und $2\,HgCl_2 \cdot KCl$ als Bodenkörper bei den versch. Lsl-kurven fest.

Im Anschluß an die Arbeiten Rindells[3] über die Calciumsalze der Orthophosphorsäure hat sich K. Busch[4] mit der Zers. des Dicalciumphosphats durch Wasser beschäftigt, ohne die Erscheinungen jedoch aufklären zu können.

Henry Basset jr.[5] hat ebenfalls dieses Problem bearbeitet und zieht aus seinen, vorläufig mehr qualitativen Versuchen den Schluß, daß das einzige bestimmte Hydrat des Dicalciumphosphats, welches oberhalb 0° beständig ist, das Dihydrat ist. Aus Fällungsversuchen macht er sich einige Vorstellungen über die Lage der Grenzlinien der Gebiete $CaHPO_4$ und $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ im Raummodell des Dreikomponentensystems $CaO—P_2O_5—H_2O$. Diese Linie verläuft offenbar in der Weise, daß, je höher die Temp., um so geringer die Konz. des P_2O_5 und wahrscheinlich auch des CaO ist. Der Quintupelpunkt, bei dem $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$, $CaHPO_4$, feste Lsg., flüssige Lsg. und Dampf koexistieren, liegt bei ungefähr 80°. Der Punkt, bei dem die Phasen $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$, $CaHPO_4$, flüssige Lsg. und Dampf nebeneinander auftreten, liegt wahrscheinlich bei 30°. Über das Monocalciumphosphat sagen die Versuche aus, daß das Existenzgebiet seines Monohydrates sehr groß ist. Es ist das einzige Hydrat, welches bei allen Tempp. oberhalb 0° aufgefunden

1) Z. anorg. Chem. **56**. 265.
2) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **39**. 731.
3) Untersuchungen über die Lsl. einiger Kalkphosphate. Helsingfors 1899.
4) Z. anorg. Chem. **52**. 325.
5) Ib. **53**. 34, 49.

Digitized by Google

werden kann und es ist in Ggw. von Lsg. noch bis zu 150 bis 170° stabil, je nach dem Phosphorsäuregehalt der Lsg., mit der es in Berührung ist. Durch Kristallisation einer Lsg. mit hinreichend P_2O_5 kann bei 160° das wasserfreie Monocalciumphosphat erhalten werden. Die Lsgg., aus denen das wasserfreie Salz bei dieser Temp. sich abscheidet, enthalten etwa 35 g CaO und 400 g P_2O_5 im Liter.

Bei seinen Untersuchungen über die Gleichgewichte und Umwandlungen der Chromchloridhydrate hat J. Olie jr.[1] auch die Schmelz- und Umwandlungserscheinungen des grünen Dekahydrats untersucht. Das grüne Chromchloriddekahydrat schmilzt, entgegen früheren Angaben, bei 32°. Die Beständigkeit dieses grünen Dekahydrats wird außer von der Temp. auch noch von der Umwandlung in das violette Hexahydrat beeinflußt. Für die systematische Erforschung der Beständigkeitsverhältnisse beim Dehahydrat diente das Studium der Lsl. als Funktion der inneren Zus. der Lsg. Die Resultate sind in Fig. 5 wiedergegeben. Punkt *D* stellt das grüne Dehahydrat dar.

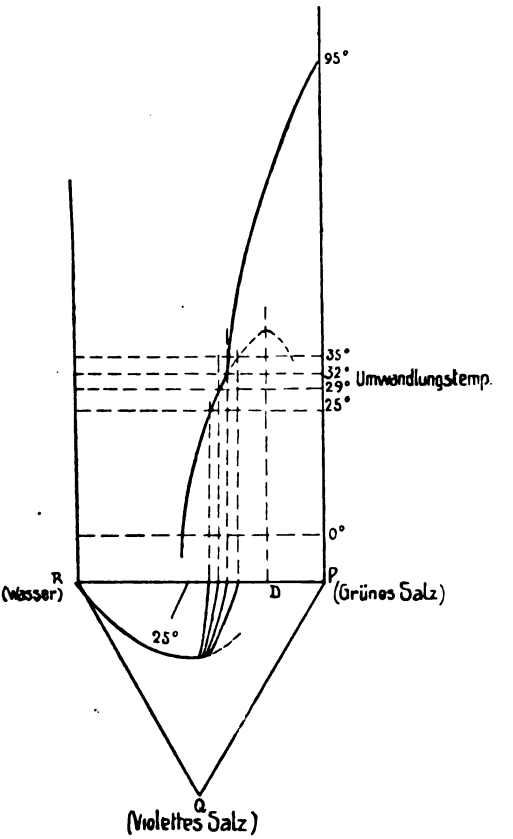


Fig. 5.

H. Kühl[2] hat $K_2Cr_2O_7$ in heißem Wasser gelöst, mit bestimmten Mengen H_2SO_4 versetzt, im Thermostaten eingeengt und bei tieferen Tempp. auskristallisieren lassen. Er erhält so eine ganze Reihe von Salzen, die ein Chromat und ein Sulfat in wechselnden Verhältnissen enthalten. Diese Arbeit ist ein typisches Beispiel dafür, wie derartige Untersuchungen nicht mehr gemacht werden sollen. An der Hand der Phasenregel wäre die Arbeit wohl umfang-

1) Z. anorg. Chem. 53. 268.
2) Apoth.-Ztg. 22. 247, 258.

Digitized by Google

reicher geworden, hätte dann aber auch über die Natur und über die Existenzgebiete der entstehenden Produkte ausreichenden Aufschluß gegeben, während man so unsicher schwankt, ob man es hier mit Doppelsalzen, Mischkristallen oder mechanischen Gemengen zu tun hat.

M. Dukelski hat seine Untersuchungen[1] über die Borate fortgesetzt.[2] Bei 30° bilden sich nur Mono-, Di- und Pentaborate des Lithiums. Das Diborat scheint amorph zu sein und soll kolloidale Lsgg. geben. Das Monoborat hat bei 30° die Zus. $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot 16\,H_2O$, das Pentaborat aber $Li_2O \cdot 5\,B_2O_3 \cdot 10\,H_2O$.

Fr. B. Kenrick[3] hat das Gleichgewicht des ternären Systems $FeO - SO_3 - H_2O$ untersucht. Außer dem Eisenvitriol $FeSO_4 \cdot H_2O$ existieren wahrscheinlich noch die Salze $FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$, $FeSO_4 \cdot H_2O$, $2\,FeSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot H_2SO_4$ und $FeSO_4 \cdot 3\,H_2SO_4$.

Die bekannte klassische Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Fe_2O_3, HCl und H_2O von Roozeboom und Schreinemakers haben F. K. Cameron und W. O. Robinson[4] zu vervollständigen gesucht, indem sie die Isotherme bei 25° in das Gebiet hin verlängern, in welchem Fe_2O_3 im Überschuß vorhanden ist. Es ergab sich indessen, daß bei dieser Temp. kein definiertes basisches Chlorid beständig ist, sondern nur feste Lsgg. variabler Zus. vorliegen.

Eine recht eingehende Experimentaluntersuchung über binäre und ternäre Legierungen von Sn, Pb, Bi und Cd hat A. Stoffel[5] geliefert, die als Vorarbeit für die Untersuchung des quaternären Systems dienen sollte. Vf. bearbeitet zuerst die binären Legierungen und findet, daß Pb und Sn in beschränktem Maße Mischkristalle zu bilden vermögen, ebenso Sn und Cd. Die Gemische von Sn und Cd geben außerdem unterhalb ihres eutektischen Punktes (177°) bei etwa 125° eine Umwandlung, welche höchstwahrscheinlich in der Bildung der Verb. Sn_4Cd besteht. Von den ternären Systemen sind diejenigen aus Sn, Pb, Cd und Sn, Cd, Bi ausführlich untersucht worden. Erstere geben ein ganz einfaches Erstarrungsbild mit einem ternären eutektischen Punkte bei 145° und der Zus. 57 Sn, 21 Pb und 22 Cd in Atomprozz. Außerdem zeigen die erstarrten Legierungen eine Umwandlung zwischen 118° und 112°, welche nach der Pb-Seite an Intensität abnimmt und am besten der Bildung derselben Verb. zuzuschreiben ist, die sich auch im binären Systeme

1) Dieses Jahrb. **13**. 99 (1906).
2) Z. anorg. Chem. **54**. 45.
3) Am. Chem. Soc. Toronto **1907**. 27. Juni.
4) J. Physic. Chem. **11**. 690.
5) Z. anorg. Chem. **53**. 137.

Digitized by Google

bildet. Im ternären Systeme Sn—Cd—Bi liegt der eutektische Punkt viel niedriger, bei 103° und der Zus. 33,2 Sn, 39,3 Bi, 27,5 Cd in Atomprozz. Deshalb findet in diesen Gemischen die Umwandlung von Sn + Cd in die Verb. noch vor der völligen Erstarrung statt. Die Umwandlungstemp. wird jedoch durch Bi-Zusatz kontinuierlich erniedrigt, bis 100° ungefähr, woraus zu schließen ist, daß das Bi mit der Verb. Mischkristalle eingeht. Infolgedessen weist ein Teil der Legierungen den eutektischen Punkt nicht auf. Die Bi-reicheren erstarren wahrscheinlich zu Cd + Bi + Mischkristallen von Bi + Sn_4Cd. Die Mehrheit der erstarrten Legierungen zeigt weiterhin noch eine Umwandlung bei einer Temp. auf, welche zwischen 78° und 68° schwankt und vielleicht der Bildung einer ternären Verb. zuzuschreiben ist.

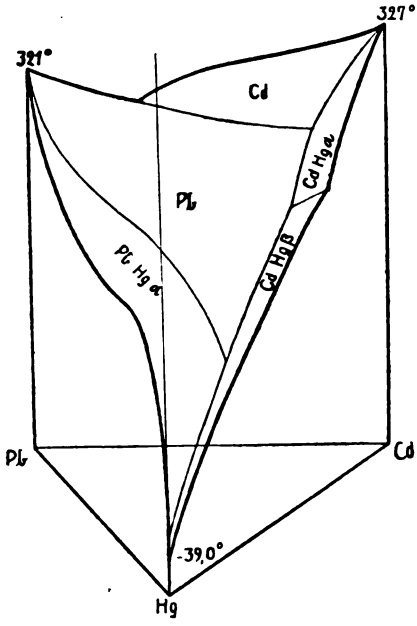


Fig. 6.

Das ternäre System Cd—Pb—Hg hat E. Jänecke[1] untersucht. Die Resultate sind in dem räumlichen Diagramm (Fig. 6) wiedergegeben. Neben den festen Komponenten treten die Mischkristalle Pb Hg α, Pb Hg β, Cd Hg α, Cd Hg β auf.

Es sei schließlich eine theoretisch und experimentell sorgfältig durchgearbeitete Untersuchung von A. v. Vegesack[2] über das ternäre System Pb—Mg—Sn erwähnt, welche insofern Kompliziertheiten aufweist, als die einzelnen Komponenten miteinander Verbb. zu bilden vermögen.

E. Jänecke[3] hat bei der Untersuchung der ternären Systeme Na—K—Hg und Na—Cd—Hg die ersten chem. Verbb. von je drei Metallen aufgefunden. $NaKHg_2$ besteht aus stahlblau schimmernden, abgestumpften, sechsseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 188° und steht in seinen Eigenschaften zwischen NaHg vom Schmelzpunkt 217° und KHg vom Schmelzpunkt 178°. NaCdHg schmilzt bei 325°, besteht aus hellen Kristallen des regulären Systems und steht zwischen $NaHg_2$ vom Schmelzpunkt 350° und $NaCd_2$ vom Schmelzpunkt 380°.

1) Z. physik. Chem. **60**. 399.
2) Z. anorg. Chem. **54**. 367.
3) Z. physik. Chem. **57**. 507.

Digitized by Google

Vierkomponentensysteme. — Um die Zus. der festen Phasen in einem System aus vier Komponenten zu finden, schlägt J. M. Bell[1] eine Methode vor, die an die graphische Ableitung von Schreinemakers und von Bancroft erinnert, nach denen man zuerst die Zus. der Lsg. und dann die der festen Phase + Lsg. ermittelt, um daraus die Zus. der festen Phase allein zu erhalten. Mit Hilfe von zwei Dreieckdiagrammen, in die einmal die Gehalte der Komponenten *A*, *B*, *C* + *D* und zweitens *A* + *B*, *C* und *D* eingetragen sind, läßt sich dann auch die Zus. der Verb. aus allen vier Komponenten bestimmen.

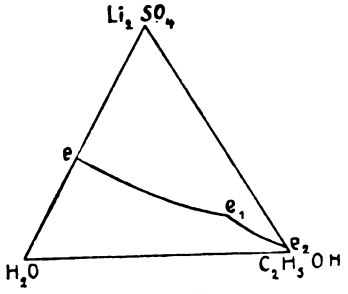


Fig. 7.

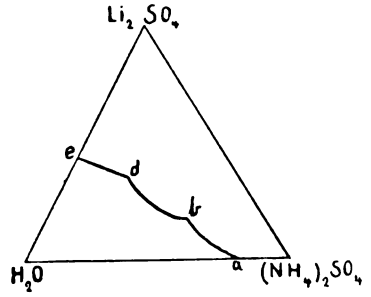


Fig. 8.

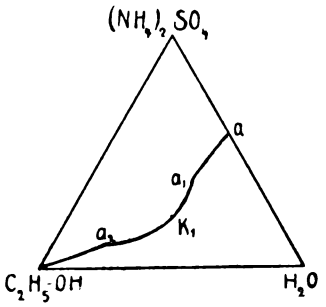


Fig. 9.

Das Gleichgewicht in dem Vierkomponentensystem: Wasser, Lithiumsulfat, Ammoniumsulfat, Äthylalkohol hat F. A. H. Schreinemakers[2] bei versch. Tempp. untersucht. Hierbei ist auch die Kenntnis der Gleichgewichte in den vier zugrunde liegenden Dreikomponentensystemen erforderlich, die durch die Fig. 7, 8 und 9 wiedergegeben sind. Die Linie $e\,e_1$ der Fig. 7 ist die Lsl-kurve des Hydrates $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, welches in wasserärmerem Alkohol sich in das Anhydrit umwandelt. e_2, der Lsl-punkt des Li_2SO_4 in reinem Alkohol, liegt bei 30° und 50° so dicht bei *A*, daß die Lsl-linie $e_1\,e_2$ nicht bestimmt werden konnte. In Fig. 8 ist $e\,d$ die Lsl-linie des Hydrates $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $d\,b$ die des Doppelsalzes $Li(NH_4)SO_4$ und $b\,a$ die des Ammoniumsulfats. In Fig. 9 wird die Lsl-linie des Ammoniumsulfates durch die Kurve $a_1\,k_1\,a_2$ unterbrochen, auf der Schichtenbildung der Lsg. stattfindet. Punkt k_1

1) J. Physic. Chem. **11**. 394.
2) Z. physik. Chem. **59**. 641; Proceed. Amsterd. **9**. 607.

Digitized by Google

ist der kritische Lsg-punkt, bei dem die beiden Schichten wieder homogen werden. In reinem Alkohol lösen sich die beiden Salze in so geringen Mengen, daß ein Diagramm nicht aufgestellt werden konnte. Durch Vereinigung dieser vier ternären Zustandsdiagramme zu einem Tetraeder erhält man Fig. 10, welches nun die Gleichgewichte des quaternären Systems darstellt. Die Li-Fläche ist das Existenzgebiet des $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, die *D*-Fläche das des Doppelsalzes $Li(NH_4)SO_4$ und die N-Fläche das des Ammoniumsulfats. $b_1 k_1 b_2 k_2$ ist eine Binodalfläche, auf welcher die Entmischung der Lsg. in zwei Schichten stattfindet, und auf der Kurve $k_1 k_2$ liegen die kritischen Lsg-punkte. Fig. 10 gilt für 65°. Vf. hat das quaternäre Zustandsdiagramm auch für 50° und 30° entworfen, wobei leicht zu überblickende Änderungen eintreten.

Da die in Fig. 10 gegebene räumliche Darst. mehr qualitativen Charakters ist, so gibt Schreinemakers noch eine Übersicht der quantitativen Verhältnisse durch Projektion dieser räumlichen Darst. auf zwei Tetraederseiten und fügt einige graphische Ableitungen hinzu. Schließlich legt er noch dar, wie man im Anschluß an die früher ausgeführte Restmethode, in ternären Systemen die Zus. eines festen Stoffes zu ermitteln, auch wenn es nicht möglich ist, ihn von der Mutterlauge zu trennen, auch bei quaternären Systemen eine ähnliche Methode anwenden kann.

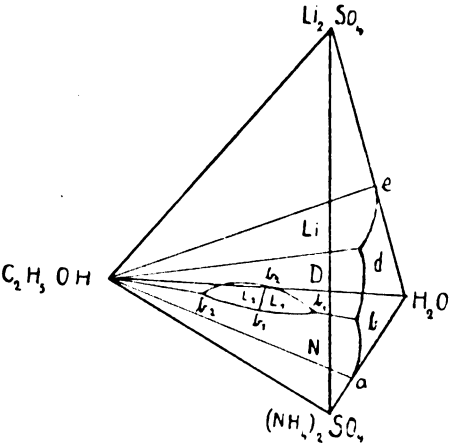


Fig. 10.

Systeme mit mehr als vier Komponenten. — Zur bildlichen Darst. der wäss. Lsgg. zweier gleichioniger Salze M_1S und M_2S bezieht man sich auf Formeln von der Form $1000\,H_2O$, $x\,M_1S$, $y\,M_2S$ und trägt die beiden Werte von x und y als Ordinaten in einem rechtwinkligen Achsensystem auf. E. Jaenecke[1] schlägt eine andere Darst-form vor, indem er sich auf die Formel $100\,M \cdot H_2O$, $x\,M_1S$, $(100-x)\,M_2S$ bezieht. Zur räumlichen Darst. teilt er die Basis eines Rechteckes im Verhältnis $x:100-x$ und trägt hier als Ordinate den

1) Z. anorg Chem. **51**. 132 (1906).

Digitized by Google

Wert M ein oder noch besser $N = \frac{100\,M}{100 + M}$. Für die Gesamtheit der wäss. Lsgg. von KCl und NaCl erhält er so die übersichtliche Fig. 11, die allerdings nur für eine bestimmte Temp. gilt. Um den Einfluß der Temp. darzustellen, trägt Jaenecke von der Basis noch die Temp. ab, so daß man in Fig. 12 diese beiden für eine gemischte Lsg. wichtigsten Faktoren leicht miteinander in Beziehung bringen kann. Die Darst. setzt sich kontinuierlich bis zum Schmelzen der Salze und ihrer Verbb. fort. Für diese Art der Darst. gibt Vf. Beispiele in den bekannten Untersuchungen von van't Hoff und Hendrik über die gesättigten Lsgg. von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ zwischen 16° und 34°. Ferner ist das van't Hoff-Meyerhoffersche Karnallitfeld dargestellt.

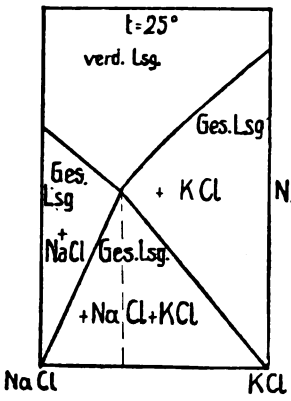


Fig. 11.

Jaenecke dehnt seine Darst-form dann auch auf die gesättigten Lsgg. von drei gleichionigen Salzen aus, indem er sie auf die Formel $100\,M \cdot H_2O$, $x\,M_1S$, $y\,M_2S$, $(100 - x - y)\,M_3S$ umrechnet. Man kann dann jede Mischung der drei Salze durch einen Punkt der Fläche eines Dreiecks darstellen. Dann errichtet man in den entsprechenden Punkten Ordinaten, deren Wert gleich M bezw. $N = \frac{100\,M}{100 + M}$ ist. Auf diese Weise erhält man in einem dreiseitigen Prisma die räumliche Darst. sämtlicher dreier gleichioniger Salze mit Wasser. Der Einfluß der Temp. wird in einem zweiten Prisma dargestellt.

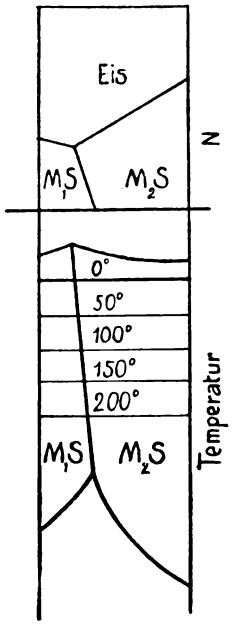


Fig. 12.

Die Sättigungsverhältnisse reziproker Salzpaare stellt Jaenecke durch die Formel $100\,M \cdot H_2O$, $x\,M_1$, $(100 - x)M_2$, $y\,S_1$, $(100 - y)S_2$ dar. Zur Darst. der Mischungsverhältnisse der Salze wird hier ein Quadrat benutzt, auf dem in den betreffenden Punkten die Ordinaten M bezw. N zur Darst. der Wassermenge errichtet werden. Für die einzelnen Typen gibt Vf. Beispiele in Tabellen und räumlichen Darstt., die recht anschaulich sind.

Digitized by Google

Zu diesen Darlegungen gibt E. Jaenecke[1] noch eine unwesentliche Vereinfachung, ebenfalls durch räumliche Darst. der Gleichgewichtsverhältnisse erläutert, und zeigt noch eine etwas abgeänderte Darst-form[2] sämtlicher Mischungsverhältnisse der Lsgg., die sich aus Na, K, Mg, Cl und SO_4 aufbauen lassen. Eine Berichtigung[3] schließt diese Abhandlungen, deren Inhalt einen bemerkenswerten Beitrag zur einfachen räumlichen Darst. der Salzlsgg. bildet und sich besonders für die Darst. der van't Hoffschen Untersuchungen ozeanischer Salzablagerungen eignet.

J. H. van't Hoff hat seine Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen fortgesetzt und bringt in der 50. Abhandlung[4] eine Arbeit über den Franklandit und über eine neue, dem Boronatrocalcit verwandte Verb. Hieran schließt sich die 51. Abhandlung[5] über den Borocalcit und über die künstliche Darst. von Ascharit. In Gemeinschaft mit W. Meyerhoffer berichtet derselbe Vf. dann über kristallisierte Calciumborate,[6] von denen drei Reihen bekannt sind: Mono-, Tri- und Nonoborate.

Löslichkeit. — Die Lsl. einer gegebenen Substanz bestimmt Yukichi Osaka[7] mittels des Pulfrichschen Refraktometers, ein Verfahren, das wohl nicht ganz unbekannt ist und jetzt nach der Konstruktion des vortrefflichen Zeißschen Eintauchrefraktometers wegen seiner Einfacheit und Genauigkeit große Verbreitung verdient.

Eine recht interessante Methode zur Bestimmung der Lsl. slsl. Stoffe hat W. Biltz versucht.[8] Er bringt z. B. äqu. Mengen von HCl und $AgNO_3$ in steigenden Verdd. zusammen und beobachtet die Lsgg. mit den darin enthaltenen Niederschlägen im Ultramikroskop, bis eine Lsg. optisch leer erscheint, der dann die gesuchte Lsl. entspricht. Die Versuche ergaben folgende Lsll: TlBr $1{,}3 \cdot 10^{-3}$; AgCl $1{,}6 \cdot 10^{-5}$; AgBr $1{,}4 \cdot 10^{-6}$; MnS $1{,}1 \cdot 10^{-4}$; CdS $6{,}6 \cdot 10^{-6}$; PbS $5{,}5 \cdot 10^{-6}$; CuS $4{,}1 \cdot 10^{-6}$; As_2S_3 $2{,}1 \cdot 10^{-6}$; Ag_2S $8{,}0 \cdot 10^{-7}$. Diese Zahlen weichen von den auf elektrolytischem Wege bestimmten nur unerheblich ab, was in ihrer geringeren Genauigkeit begründet ist. Bei Sulfiden tritt in großer Verd. häufig kolloidale Lsg. auf, der durch Zufügung geringer Mengen KNO_3 entgegengetreten werden kann.

Die Lsl. von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser hat O. Weigel[9] durch Leitf-messungen zu bestimmen versucht. Er

1) Z. anorg. Chem. **52**. 358 2) Ib. **53**. 319. 3) Ib. **54**. 317.
4) Berl. Akad. Ber. **1907**. 301. 5) Ib. **1907**. 652.
6) Lieb. Ann. **351**. 100 (Lieben-Festschrift). 7) Mem. Kyoto Univ. **1**. 264.
8) Z. physik. Chem. **58**. 288. 9) Ib. **58**. 293.

Digitized by Google

nimmt dabei quantitative Hydrolyse des gelösten Sulfids an, so daß als Ionen nur das Schwermetallion und das Hydroxylion in Frage kommen. Der bei der Hydrolyse entstehende H_2S besitzt eine so geringe Leitf., daß sie neben der des Hydroxylions vernachlässigt werden kann. Von den zur Berechnung erforderlichen Werten der Ionenbeww. wurden u. a. angenommen: $^1/_3$ As = $^1/_3$ Sb = $^1/_3$ Bi = 85. Es ergab sich, daß die gefällten Sulfide im allgemeinen labiler sind als die natürlichen und eine größere Lsl. besitzen. Allmählich tritt eine Umwandlung in den stabileren Zustand und damit eine Lsl-verminderung ein. Die Bodländersche Beziehung[1] zwischen Lsl. und Bildungswärme erwies sich bei ihrer Prüfung als nicht völlig zutreffend, da für die Haftintensität des Schwefels sowohl pos. als auch neg. Werte berechnet wurden.

Die Werte der Lsll. stimmen mit den von W. Biltz auf ultramikroskopischem Wege gefundenen genügend überein. Der Wert für Thallosulfid $0{,}433 \cdot 10^{-3}$ bei 19,96° fällt mit dem W. Böttgerschen $0{,}43 \cdot 10^{-3}$ völlig zusammen.

Zum Schluß bestimmt Weigel noch die Leitf. des H_2S in H_2O.

H_2S Konz. in Mol. pro l	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	H_2S Konz. in Mol. pro l	$\varkappa \cdot 10^{-6}$
0,00026	0,74	0,0067	9,00
0,00047	1,39	0,0142	14,43
0,00085	1,78	0,0150	13,40
0,00117	3,00	0,0170	14,64
0,00142	3,20	0,0175	14,80
0,0025	4,75	0,020	19,35
0,0046	6,85	0,033	22,90

Bei seinen Untersuchungen über org. Lsg- und Ionisierungsmittel hatte Walden u. a. gefunden[2], daß der Diss-grad α eines Elektrolyten in den verschiedensten damit gesättigten Lsg-mitteln fast denselben Wert besitzt. J. J. van Laar[3] zeigt, daß diese merkwürdige Erscheinung nicht zufällig ist, sondern nur ein besonderer Fall des viel allgemeineren Falles, daß die Lsgg. im Teilungsgleichgewicht stehen. van Laar benutzt zum Beweise das thermodynamische Potential und weist darauf hin, daß die strenge Gültigkeit der Konstanz des Diss-grades der gesättigten Lsgg. in versch. Lsg-mitteln nur in verd. Lsgg. statthat, in denen die Verteilungskonst. K des undiss. Anteils und die Diss-konstt. C in den beiden

1) Z. physik. Chem. **27**. 35 (1898).
2) Ib. **55**. 707 (1906). 3) Ib. **58**. 567.

Digitized by Google

Lsgg. unabhängig von der Konz. c sind. Es ergibt sich dann der schon früher vom Vf. und von R. Luther aufgefundene Satz daß gesättigte Lsgg. einer Substanz in versch. Lsg-mitteln immer im Teilungsgleichgewicht stehen, oder daß von zwei Lsgg., die miteinander im Teilungsgleichgewicht stehen und von denen die eine gesättigt ist, auch die andere gesättigt sein muß. Ferner hat das Verhältnis der beiden Diss-quotienten $(1-\alpha):\alpha$ bei verd. Lsgg. einen (nahezu) konst. Wert. Schließlich muß der Diss-grad in beiden Lsg-mitteln, wenn sie miteinander im Teilungsgleichgewichte stehen, angenähert derselbe sein, wie Walden für den besonderen Fall der gesättigten Lsgg. gefunden hat. Daraus geht dann noch hervor, daß die Sättigungskonzz. sich angenähert verhalten wie die Diss-konstt. in den betreffenden Lsg-mitteln. Dies wird auch durch die Abegg-Bodländersche Beziehung zwischen Lsl. und Ionisierungstendenz ausgedrückt.

van Laar[1] stellt sich dann die allgemeinere Aufgabe, die Lsl. eines beliebigen Elektrolyten in einem beliebigen Lsg-mittel zu berechnen, wenn die Diss-konst. des Elektrolyten bekannt ist. Er gelangt zu dem Ausdruck $c = C\cdot\lambda(1+\lambda)$, wenn c die gesuchte Sättigungskonz., C die bekannte Diss-konst. und λ eine Konst. ist, die vom Lsg-mittel fast unabhängig ist und die Vf. die „spez. Salzkonst“ nennt. Diese Konst. ist definiert durch $\lambda = \frac{1-\alpha}{\alpha}$. Für $N(C_2H_5)_4$ ergab sich λ in den verschiedensten Lsg-mitteln zu rund 1,10, obwohl die Lsll. sich im Verhältnis 415,0 : 2,41 ändern.

Einen rein theoretischen Beitrag zur Theorie der Lsgg. bringt L. Vegard[2]. Er untersucht, wie sich bei einer binären Lsg. von konst. Temp. die Konz. ändert, wenn die Lsg. sich in einem Kraftfelde befindet, bei dem die Kraft der ponderablen Masse der einzelnen Komponenten proportional ist, wie dies z. B. bei der Schwerkraft stattfindet.

Für die Lsl. org. Verbb. ineinander stellt Iw. Ostromysslensky[3] drei Sätze auf, die er durch Beispiele erläutert: 1. Jede Verb. löst sich in ihren Homologen (wenn diese nicht zu weit auseinanderstehen); 2. alle stellungsisomeren Verbb. sind ineinander lsl.; 3. alle polysubstituierten Verbb. eines beliebigen Stoffes lösen sich ineinander auf, falls die wasserstoffsubstituierende Gruppe ein und dieselbe ist.

---

1) Z. physik. Chem. **59**. 212.

2) Videnskabs-Selskabets Skrifters, Math.-Naturw. Kl. Nr. 8 (1906); Phil. Mag. **13**. 589.

3) J. pr. Chem. (2), **76**. 264.

Digitized by Google

Im Anschluß daran zeigt Vf.[1], daß sich die Albumosen und Peptone, die ja verkettete Säureamidgruppen enthalten, leicht in Formamid und Acetamid auflösen, während die Albumine darin unlsl. sind. Graphit[2] soll in dem höchstmol. Kohlenwasserstoffe Dekacylen $C_{36}H_{18}$ lsl. sein, während Diamant und amorphe Kohle darin unlsl. sind. Diese Beobachtung dürfte wohl irrtümlich sein.

Zur Prüfung der Regeln von Carnelley und Thomson, wonach die leichter schmelzbaren isomeren org. Stoffe auch leichter lsl. sind und die Reihenfolge der Lsll. unabhängig von der Natur der Lsg-mittel ist, bringen A. Bogojawlenski, P. Bogoljubow und N. Winogradow[3] ein umfangreiches Material, wonach diese Regeln im allgemeinen zutreffen. Indessen ist das Verhältnis der Lsll. von zwei Isomeren in versch. Lsg-mitteln nicht konst., wie sich dies für polymorphe Formen eines Stoffes als thermodynamische Notwendigkeit ergibt.

Eine von den üblichen abweichende Lsl-theorie entw. Ch. L. Parsons.[4] Wenn ein Stoff A sich in einem reinen Lsg-mittel nicht auflöst, wohl aber in einer Lsg. eines zweiten Stoffes B in diesem Lsg-mittel, so muß man nach seiner Anschauung diese Erscheinung so auffassen, als ob sich A in dem festen Stoffe B löst. Der feste Stoff B soll sich also so verhalten, als ob es eine mit dem Lsg-mittel mischbare Fl. wäre. Die in solchen Fällen beobachteten zu kleinen Gefrierpunktserniedrigungen will Vf. nicht auf Komplexbildung zurückführen, sondern darauf, daß der zugesetzte dritte Stoff sich in einem der beiden gemischten auflöst. Eine Lsg. von J in wäss. KJ-Lsg. führt Parsons nicht auf die wohl einwandfrei nachgewiesene Bildung des Komplexes KJ_3 zurück, sondern auf eine Lsg. des Jods in dem gelösten KJ. Wie wenig Vf. mit den Tatsachen der physik. Chemie vertraut ist, geht u. a. daraus hervor, daß er das Bestehen von komplexen Verbb. zwischen J und KJ, und zwischen NaOH und $B(OH)_3$ deshalb bestreitet, weil sich durch Dialyse KJ und $B(OH)_3$ abtrennen läßt. Parsons war zur Aufstellung seiner Theorie durch die Beobachtung der Tatsache gekommen, daß sich $Be(OH)_2$ in Berylliumsalzlsgg. aufzulösen vermag. Wie Ch. L. Parsons, W. O. Robinson und C. T. Fuller[5] weiter finden, steigt beim Lösen von $Be(OH)_2$ in $BeSO_4$-Lsgg. der Gefrierpunkt, während die Leitf. sinkt. Die so erhaltenen Lsgg. sollen das Berylliumhydroxyd nicht in kolloidaler Form enthalten. Ähnliche Beobachtungen haben O. Hauser[6] und

1) J. pr. Chem. (2), **76**. 267.
2) Ib. (2), **76**. 268.
3) Schrift. Dorp. Naturf. Ges. **15**. 216.
4) J. Physic. Chem. **11**. 659.
5) Ib. **11**. 651.
6) Z. anorg. Chem. **54**. 197.

Digitized by Google

R. Ruer[1] an Auflsgg. von Zirkonhydroxyd in Zirkonsulfatlsgg. gemacht. Diese Forscher nehmen aber die Bildung von kolloidaler Zirkonschwefelsäure oder von kolloidalem Zirkonhydroxyd an.

B. N. Menschutkin hat seine Untersuchungen über die Verbb. anorg. Halogenide mit org. Substanzen fortgesetzt. Er veröffentlicht[2] die Lsl-kurven des $MgBr_2$ mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, mit denen die Alkoholate $MgBr_2 \cdot 6\,A$ gebildet werden. Ebenso verhält sich MgJ_2. Im Gegensatz zu den soeben erwähnten primären Alkoholen bilden die sekundären und tertiären Alkohole Komplexe von anderer Zus.: $MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_2CHOH$, $MgJ_2 \cdot 6\,(CH_3)_2CHOH$, $MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_3COH$ und $MgJ_2 \cdot 4\,(CH_3)_3 \cdot COH$. $CaCl_2$ bildet mit Methylalkohol mehrere Alkoholate, $CaCl_2 \cdot 4\,CH_3OH$ und $CaCl_2 \cdot 3\,CH_3OH$, deren Lsl-diagramm angegeben ist. Mit dem Äthyl-, Isobutyl- und Isopropylalkohol sind nur Verbb. mit drei Alkoholmoll. aufgefunden worden.

Derselbe Vf. hat ferner noch einmal[3] die Lsl. des $MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$ in Wasser bestimmt und findet dieselben Zahlen wie Mylius und Funk.[4] Auch die Lsl. von $MgJ_2 \cdot 6\,H_2O$ in Wasser wird noch einmal festgelegt, ferner die Lsl. dieser beiden Salze in Anilin, wobei die Verbb. $MgBr_2 \cdot 6\,C_6H_5 \cdot NH_2$, $MgBr_2 \cdot 4\,C_6H_5 \cdot NH_2$ und $MgBr \cdot 2\,C_6H_5 \cdot NH_2$ bezw. $MgJ_2 \cdot 6\,C_6H_5 \cdot NH_2$ aufgefunden wurden, und in Phenylhydrazin, wo die Verbb. $MgBr_2 \cdot 6\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ und wahrscheinlich auch $MgBr_2 \cdot 4\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ auftraten.

In einer dritten Abhandlung[5] werden die Verbb. des Jod- und Brommagnesiums mit Benzaldehyd, mit Aceton, mit Chloralhydrat und mit einigen Acetaten untersucht, ferner[6] mit Ameisen-, Essig- und Propionsäure. Erwähnenswert ist das so häufige Auftreten der Zahl 6 in diesen Komplexen.

P. Walden hat im VI. Teile seiner Untersuchungen über org. Lösungs- und Ionisierungsmittel[7] die Aufgabe zu lösen gesucht, ob die van't Hoffsche Gleichung $\frac{d\ln C}{dT} = \frac{q}{2T^2}$, bezw. $\frac{d\ln iC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}$ für binäre Salze in versch. org. Lgs-mitteln gilt. Dabei sollte ferner der Satz von Le Chatelier geprüft werden, dem zufolge die Lsl. mit steigender Temp. zunehmen muß, wenn der Lsg-vorgang Wärme verbraucht, und umgekehrt. Um die „totale" Lsg-wärme q zu bestimmen, die notwendig ist, um eine g-Molekel des festen Salzes in

1) Z. anorg. Chem. **46**. 456.
2) Ib. **52**. 9.
3) Ib. **52**. 152.
4) Berl. Ber. **30**. 1718 (1897).
5) Z. anorg. Chem. **53**. 26.
6) Ib. **54**. 89.
7) Z. physik. Chem. **58**. 479.

Digitized by Google

die gesättigte Lsg. zu lösen und teilweise zu diss., mußten die spez. Wärmen der versch. Lsg-mittel gemessen werden, was in einem Weinholdschen Vakuumgefäß mit reinem Zink als Heizkörper geschah. Die spez. Wärmen der verd. Salzlsgg. weichen von denen der reinen Lsg-mittel nur unbedeutend ab.

Lsg-mittel	Temp.	Mittelwert der spez. Wärme	Lsg-mittel	Temp.	Mittelwert der spez. Wärme
CH_3OH. . .	18—20°	0,603	Acetonitril .	17—19°	0,518
C_2H_5OH . .	16—21°	0,577	Propionitril .	14—17°	0,505 (0,516)
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	17—20°	0,515	Nitromethan .	15—19°	0,412
Salicylaldehyd	18°	0,382	Nitrobenzol .	20°	0,386
Formamid . .	19°	0,551			

In diesen Lsg-mitteln wurden nun die integralen Lsg-wärmen von KJ, Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumjodid bestimmt. In folgender Tabelle bedeutet L die Lsg-wärme und t_c den Temp-koeff. der Lsl.

Lsg-mittel	KJ		$N(C_2H_5)_4J$		$N(C_3H_7)_4J$	
	L	t_c	L	t_c	L	t_c
Wasser . .	— 5150	+ 0,0037	— 6352	+ 0,048	— 2011	ca. 0,012
CH_3OH . .	— 752	+ 0,0078	— 8507	+ 0,071	— 6222	+ 0,015
C_2H_5OH . .	— 2204	+ 0,011	—	—	— 6536	+ 0,082
Salicylaldehyd	—	—	— 2595	—	— 671	—
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	+ 4079	— 0,027	—	—	— 2938	+ 0,018
Acetonitril . .	+ 2409	— 0,0066	— 4286	+ 0,023	— 3170	+ 0,017
Propionitril .	—	— 0,0064	— 4707	+ 0,028	— 3620	+ 0,023
Nitromethan .	—	— 0,0019	— 4530	+ 0,024	— 3687	+ 0,020

Dem pos. Lsl-temp-koeff. entspricht stets eine neg. Lsg-wärme, und umgekehrt, so daß die Le Chateliersche Regel auch bei den nichtwäss. Lsg-mitteln in vollem Umfange bestätigt wird. In allen Solventien ist ferner die Lsg-wärme um so kleiner, je komplexer das Kation NR_4 wird. Dem Salze mit der größeren Lsg-wärme kommt auch der größere Temp-koeff. zu. Vergleicht man die Lsg-mittel, so kommt dem Lsg-mittel mit der größeren Lsg-wärme der größere Temp-koeff. zu.

Diese gefundenen Lsg-wärmen wurden nun mit den berechneten verglichen, einmal mit den nach der van't Hoffschen Formel $q = 2\, i_m \cdot T_1 \cdot T_2 \left[\frac{\ln C_2 - \ln C_1}{T_2 - T_1} + \frac{\ln i_2 - \ln i_1}{T_2 - T_1}\right]$ und dann mit den nach der van Laarschen Formel $L = \frac{4 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot (\ln C_2 - \ln C_1)}{(2 - \alpha)\,(T_2 - T_1)}$ ausgewerteten.

Digitized by Google

Gelöste Sustanz	Lösungsmittel	Lösungswärmen gefunden kg-Kal.	berechnet nach van't Hoff	berechnet nach van Laar
$N(C_2H_5)_4J$	CH_3OH	— 8,507	— 9,210	— 8,761
$N(C_3H_7)_4J$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	— 2,938	— 2,937	— 2,937
$N(C_2H_5)_4J$	Acetonitril	— 4,286	— 4,220	— 4,081
$N(C_2H_5)_4J$	Propionitril	— 4,825	— 4,939	— 4,726
$N(C_3H_7)_4J$	„	— 3,593	— 3,634	— 3,611
$N(C_2H_5)_4J$	Nitromethan	— 4,530	— 4,167	— 4,103

Die van Laarsche Beziehung führt also, wie auch schon früher z. B. am $KClO_4$ gefunden worden war, zu etwas kleineren Werten als die Gleichung van't Hoffs. Beide Reihen decken sich aber praktisch sehr gut mit den experimentell gefundenen Zahlen.

Es ergibt sich also, daß die bei der Ableitung der Gleichung $\frac{d \ln iC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}$ gemachten Annahmen auch für nichtwäss. Lsgg. von Elektrolyten gelten, und zwar: $P \cdot V = i \cdot R \cdot T$, $i = 1 + (n-1)\alpha$ und $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$.

Für KJ hatten sich in den versch. Lsg-mitteln bald pos., bald neg. Lsg-wärmen ergeben. P. Walden untersucht deshalb[1] diese merkwürdige Erscheinung nochmals genauer unter besonderen Vorsichtsmaßregeln bei Ausführung der Lsl. und Leitf-bestimmungen. Die gefundenen Lsg-wärmen stimmen aber mit den berechneten gut überein.

Lösungsmittel	Lösungswärme gefunden	berechnet nach van't Hoff	berechnet nach van Laar
C_2H_5OH	— 2,204 kg-Kal.	— 2,250	— 2,336
Acetonitril	+ 2,409 „ „	+ 2,388	+ 2,087
Aceton	+ 4,079 „ „	+ 4,544	+ 4,089

Walden untersucht in derselben Abhandlung die Diss-wärmen Q von binären Salzen in nicht-wäss. Lsgg., die mit der Diss-konst. K durch die Arrheniussche Gleichung $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ verknüpft ist und sich daraus berechnen läßt, wenn K aus Leitf-messungen bekannt ist. Es ergab sich, daß die Diss-wärme des gelösten Elektrolyten von der Natur der Lsg-mittel unabhängig ist. Für KJ wurde in

1) Z. physik. Chem. 59. 192.

Digitized by Google

H_2O, C_2H_5OH, Acetonitril und Aceton die Diss-wärme $Q = -1000$ Kal., für Tetraäthylammoniumjodid in CH_3OH, Acetonitril, Propionitril, Methylrhodanid und Furfurol + 60 Kal. gefunden. Diese Unabhängigkeit der Diss-wärme vom Lsg-mittel bei konst. Mol-größe ist auch von vornherein wahrscheinlich, da bei dem Diss-vorgang nur die Natur der Ionen und des undiss. Elektrolyten maßgebend ist. Anders werden sich die Verhältnisse gestalten, wenn je nach der Natur des Lsg-mittels das gelöste Salz bald in monomol., bald in polymerer Form auftritt.

Den Einfluß gelöster Stoffe auf den Absorptionskoeff. des Stickstoffs und des Wasserstoffs in wäss. Lsgg. hat G. Hüfner[1] untersucht. Er bestimmte den Absorptionskoeff. des reinen argonfreien N_2 bei 20,18° zu 0,01565. Ein ähnlicher Wert, 0,01562, berechnet sich auch aus dem Absorptionskoeff. des argonhaltigen Luftstickstoffs. Traubenzucker drückt die Lsl. des N_2 mit wachsender Konz. herab. Er war in einer 1 n. Traubenzuckerlsg. bei 20,18° nur 0,01215, in einer $^1/_2$ n. Lsg. bei 20,21° 0,01380, und in einer $^1/_4$ n. Lsg. bei 20,2° 0,01480. In den Normallsgg. ferner des Alanins war er bei 20,19° 0,01213, des Glykokolls bei 20,16° 0,01212, der Arabinose bei 20,21° 0,01203, der Lävulose bei 20,25° 0,01221, des Erythrits bei 20,25° 0,01321, des Harnstoffs bei 20,18° 0,01477, des Acetamids bei 20,22° 0,01475. Hüfner zieht aus diesen Ergebnissen den Schluß, daß äquimol. Lsgg. den Absorptionskoeff. nicht im gleichen Grade herabsetzen. Es ist im Gegenteil wahrscheinlich, daß es lediglich die Gewichtsmenge des gelösten Stoffes überhaupt, nicht die Zahl der gelösten Molekeln desselben ist, wodurch die Größe des Absorptionskoeff. bestimmt wird. Die hiernach berechneten Koeff. stimmen mit, den gefundenen besser überein. Ähnliche Ergebnisse lieferte der Wasserstoff, dessen Absorptionskoeff. bei 20,11° zu 0,01810 bestimmt wurde. Es ergaben sich in den Normallsgg. des Harnstoffs bei 20,17° 0,01703, des Acetamids bei 20,11° 0,01795, des Alanins bei 20,08° 0,01555, des Glykokolls bei 20,16° 0,01577, des Traubenzuckers, 166,2 g im l, bei 20,35° 0,01514, 80,8 g im l bei 20,16° 0,01649 und 41,45 g im l bei 20,0° 0,01759. Auch hier nimmt der Absorptionskoeff. mit zunehmender Gewichtsmenge ab.

Die Lsll. einiger Hg-Salze in Lsg-mittelmengen hat W. Herz mit seinen Schülern weiter untersucht. Es wurde $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 und $Hg(CN)_2$ in Gemengen aus Wasser und Methyl- und Äthylalkohol und Äthylacetat bei 25° gelöst und die Lsl. und die

1) Z. physik. Chem. **57**. 611.

Digitized by Google

innere Reibung bestimmt.[1] Irgend welche allgemeinen Resultate haben sich dabei nicht ergeben, wie auch M. Dukelski[2] betont, der die Lsl. des $HgCl_2$ in Benzol, Äthylenchlorid, Äthylacetat, Benzol + Äthylalkohol, Chloroform + Äthylalkohol, Chloroform + Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff + Methylalkohol, Äthylenchlorid + Methylalkohol Benzol + Äthylacetat, Chloroform + Äthylacetat und von Tetrachlorkohlenstoff + Äthylacetat, sowie die Lsl. des $HgBr_2$ und $Hg(CN)_2$ in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol und ihren Gemischen bei versch. Mischungsverhältnissen und Tempp. bestimmt hat.

Herz und Anders[3] haben ferner die Lsll. der Kaliumhaloidsalze in Methylalkoholwassergemengen mit der Dichte der gesättigten Lsg., mit ihrer inneren Reibung und mit ihrer elektrischen Leitf. verglichen. Obwohl ein gewisser Parallelismus in den Änderungen dieser Eigenschaften vorhanden zu sein scheint, konnten keine Beziehungen aufgefunden werden.

Das Rubidiumdichromat zeigt nach Wyrouboff Polymorphie. W. Stortenbecker[4] bestimmt die Lsl. der monoklinen und triklinen Formart.

Temp.	Teile $Rb_2Cr_2O_7$ auf 100 Teile Lsg. monoklin	triklin	Temp.	Teile $Rb_2Cr_2O_7$ auf 100 Teile Lsg. monoklin	triklin
18°	5,42	4,96	40°	13,22	12,90
24°	6,94	6,55	50°	18,94	18,77
30°	9,08	8,70	65°	28,1	27,3

Aus der Form der Lsl-kurven und aus den Stabilitätsverhältnissen ergibt sich, daß beide Modifikationen im Verhältnis der Monotropie zueinander stehen.

Auf Veranlassung H. Jahns wurden zwei Arbeiten über Lsl-beeinflussung unternommen. R. Riken[5] untersuchte die Lsl-beeinflussung von Salizylsäure und Pikrinsäure durch Alkohole und Äther, wobei stets Lsl-erhöhungen beobachtet wurden. Die beobachteten Erhöhungen zeigten sämtlich pos. Temp-koefff. Die Alkohole ordnen sich der Stärke der Beeinflussung nach bei allen untersuchten Sättigungskörpern in die Reihe: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohol. Die Lsl. des Sättigungskörpers in den Alkoholen steht in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit dieser Reihe. Die Beeinflussung wird durch eine logarithmische Funktion der Konz. des Zusatzkörpers dargestellt. Eine Antwort auf die Frage nach der

1) Z. anorg. Chem. **52**. 164.
2) Ib. **53**. 327.
3) Ib. **55**. 271.
4) Rec. trav. P. B. **26**. 240.
5) R. Riken, Diss. Berlin 1907.

Digitized by Google

Ursache der Lsl-erhöhung konnte nicht gegeben werden. Die Lsl-erhöhungen der Salizylsäure und der Pikrinsäure durch Alkohole ließen sich formal nach der H. Jahnschen Theorie durch die Formel $C' = C_0 \cdot e^{A \cdot c} + C_1$ wiedergeben, wonach die Ursache der Lsl-beeinflussungen vor allem in einer Wechselwirkung der nichtdiss. Moll. des Sättigungskörpers und den Moll. des Zusatzkörpers zu suchen ist.

Die zweite Arbeit rührt von H. Karplus[1] her und betrifft denselben Gegenstand. Die Lsl. der Benzoësäure und Salizylsäure wird schon durch nicht allzugroße Zusätze von Glyzerin und Aceton merklich erhöht. Dagegen wird Pikrinsäure durch Glyzerin nur sehr schwach beeinflußt. Die Lsl. von KJO_3 wird durch Alkohole vermindert. Alle diese Beeinflussungen lassen sich durch die Jahnschen Formeln $C' = C_0 \cdot e^{A \cdot c} + C_1$ und $C' = C \cdot e^{Dc}$ in befriedigender Weise darstellen. Die entsprechenden Lsl-kurven haben schwach logarithmischen Charakter. Die von Langbeck und Hoffmann[2] aufgestellte Regel, daß zwischen den Lsl-beeinflussungskonstt. und den Dielektrizitätskonstt. eine einfache proportionale Beziehung besteht, wurde für die Beeinflussung von KJO_3 durch die homologen Alkohole bestätigt. Für andere Zusatzkörper galt diese Regel aber nicht. Die Beeinflussung von KJO_3 durch NaCl und $NaNO_3$ ergibt Kurven mit einem Maximum. Die Differenz zwischen den gefundenen Werten und den nach dem Noyesschen Gesetze berechneten Größen stellt die anomale Lsl-beeinflussung dar, die sich in jeder Beziehung den Rothmundschen Gesetzmäßigkeiten fügt. Dagegen ruft $NH_4 \cdot NO_3$ bereits in den allerverdünntesten Lsgg. beträchtliche Lsl-verminderungen des KJO_3 hervor, die durch Bildung von Mischkristallen im Bodenkörper erklärt werden können. Die Lsl-verminderung des KJO_3 durch KCl und KNO_3 folgt angenähert der Nernstschen Formel.

Auf Veranlassung F. K. Camerons[3] hat W. C. Taber die Lsl. des $CaSO_4$ in NaCl-Lsgg. festgelegt. Doppelsalzbildung wurde nicht beobachtet.

F. K. Cameron und W. O. Robinson[4] haben die Lsl. von $CaCO_3$ in wäss. Lsgg. von KCl und von K_2SO_4 bei 25° gemessen und gefunden, daß es in Kaliumsulfatlsgg. viel lsl. ist als in Kaliumchloridlsgg. Die Lsl-kurve des $CaCO_3$ in KCl-Lsgg. besitzt ein Maximum.

---

1) Hans Karplus, Diss. Berlin 1907.
2) Z. physik. Chem. **51**. 385 (1905).
3) J. Physic. Chem. **11**. 495.
4) Ib. **11**. 577.

Digitized by Google

Dieselben Vff.[1] haben sich auch mit den Ferrisulfaten beschäftigt und gefunden, daß sich bei 25° aus Ferrisulfatlsgg. verschiedenster Konz., die mit frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ gesättigt sind, kein definiertes basisches Ferrisulfat ausscheidet. Aus Lsgg., die weniger als 25 % SO_3 enthalten, scheinen sich feste Lsgg. von Fe_2O_3 und SO_3, vielleicht auch mit H_2O zu bilden. Bei einem Gehalte von 25 bis 28 % SO_3 tritt das Salz $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 10\,H_2O$, und bei mehr SO_3 das Salz $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 10\,H_2O$ auf.

Die Lsl. des Kohlenstoffs in Barium- und Strontiumcarbid hat H. M. Kahn[2] zu bestimmen versucht. Die Erhitzung erfolgte durch einen elektrischen Strom von 550 bis 600 Amp. und 90 Volt. Tempangaben fehlen. Kahn will Lsll. bis zu 6,25 % C gefunden haben. Nähere Angaben fehlen leider. M. Houdard[3] will eine Lsl. des C im geschmolzenen MnS bis zu 3,2 % beobachtet haben. Ganz analog soll sich Al_2O_3 in geschmolzenem Al_2S_3 und MgO in MgS auflösen und sich beim Erkalten in schönen Kristallen ausscheiden.

G. Charpy[4] stellt unsere Kenntnisse über die Lsl. des Graphits in Eisen zusammen und kommt zu dem Schlusse, daß sie mit fallender Temp. abnimmt und bei 1000° nur mehr 1 % beträgt.

K. Arndt[5] hat sich mit der Lsl. der alkalischen Erden in ihren geschmolzenen Chloriden beschäftigt und gefunden, daß die Oxyde mit ihren entsprechenden Chloriden wahrscheinlich Mischkristalle von begrenzter Mischbarkeit zu bilden imstande sind. Nach seinen Bestimmungen löst sich 1 Mol CaO in etwa 7 Mol. $CaCl_2$, 1 SrO in 3 $SrCl_2$ und 1 BaO in 2 $BaCl_2$. Durch Zusatz von CaF_2 wird die Lsl. des CaO in $CaCl_2$ nur unbedeutend erhöht. Es wäre wünschenswert gewesen, wenn Vf. auch den Nachweis der zweiten flüssigen Phase, $CaCl_2$ in CaO usw., und deren Zus. gebracht hätte. Merkwürdig ist die Beobachtung, daß der Schmelzpunkt des $CaCl_2$ usw. durch gelöstes Oxyd nicht verändert wird. Der Schluß, daß sich aus den Schmelzen feste Lsgg. abscheiden, erscheint bisher nicht ganz zweifellos und bedarf zu seiner Bestätigung noch weiterer Untersuchung dieser interessanten Tatsachen.

Wie A. Miers und F. Isaak früher beobachtet hatten, lassen sich übersättigte Salzlsgg. bis zu einer bestimmten Temp. abkühlen, bei der dann spontane Kristallisation eintritt. Die „Übersättigungskurve“ im Temp-Konz-diagramm verläuft fast parallel zur Lsl-kurve und ist von dieser durch einen Zwischenraum von etwa 10° getrennt.

1) J. Physic. Chem. **11**. 641.
2) C. r. **144**. 107.
3) Ib. **143**. 1230; **144**. 1349.
4) C. r. **145**. 1277.
5) Berl. Ber. **40**. 427.

Digitized by Google

Die Vff. dehnen ihre Untersuchungen jetzt auf andere binäre Mischungen aus[1] und verwenden Gemische von Salol und Betol, deren Schmelzpunkte bei 42,5° und 92° liegen. Die Tempp. der spontanen Kristallisation der reinen Stoffe wurden zu 33° und 79° gefunden. Das eutektische Gemisch liegt bei 32,5° mit 78 % Salol und 22 % Betol. Diesem eutektischen Punkte entspricht der Schnittpunkt der Übersättigungskurven, der „hypertektische" Punkt bei 15° mit 74 % Salol und 26 % Betol.

Fügt man zu den homogenen Gemischen gewisser Fll. Salze, so tritt häufig Schichtenbildung auf. Wl. Smirnoff[2] hat den Einfluß versch. Salze auf die Schichtenbildung 16,46 proz. wäss. Isobuttersäurelsg. untersucht und gefunden, daß mit steigenden Tempp. auch steigende Salzmengen erforderlich sind. Der Einfluß der Salze hängt sowohl von dem alkalischen, als auch von dem Säureradikal ab. Von den Alkalichloriden wirkt LiCl am stärksten schichtenbildend, dann folgen NaCl, KCl, NH_4Cl, RbCl und CsCl. Noch stärker wirken die Chloride der zweiten Gruppe, und zwar in der Reihenfolge $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ und $CdCl_2$. Die Fähigkeit des $AlCl_3$ zur Schichtenbildung übertrifft auch die der zweiten Gruppe noch erheblich. Demnach wächst die Fähigkeit der Salze, bei gleichen Tempp. in Fl-gemischen Schichten hervorzurufen, in jeder Gruppe mit dem Steigen des Atomgewichtes der in den Salzen enthaltenen Metalle. Diese Fähigkeit steigt mit dem Übergang von der ersten Gruppe zur zweiten und von der zweiten Gruppe zur dritten. Ganz entsprechend ist der Einfluß der Säureradikale, deren Wirksamkeit in der Reihenfolge KNO_3, KBr, $^1/_2 K_2SO_4$ und KCl zunimmt.

Als Ursache der Schichtenbildung nimmt Vf. die Neigung der Salze zur Hydratation an. Diese Hydratationsneigung der Salze wächst, in Übereinstimmung mit den Befunden von W. Biltz[3], Garrard und Oppermann[4] u. a., bei bestimmter Temp. in jeder Gruppe mit dem Fallen des Atomgewichtes des im Salze enthaltenen Metalles. Sie wächst gleichfalls mit dem Übergang von der ersten Gruppe zur zweiten und zur dritten Gruppe.

Wl. Smirnoff[5] hat die Verteilung des $SnCl_4$ zwischen H_2O und Xylol untersucht. Hierbei hat das Zinntetrachlorid zu dem Wasser eine besonders große Affinität, wie das Auftreten einer Reihe von Hydraten beweist, während andererseits das $SnCl_4$ sich mit Xylol ohne Wärmetönung mischt. Es wurde festgestellt, daß das

1) Proc. R. Soc. **79**. 322.
2) Z. physik. Chem. **58**. 667.
3) Ib. **40**. 185 (1902).
4) Gött. Nachrichten **1900**. 86.
5) Z. physik. Chem. **58**. 373.

Digitized by Google

Zinnchlorid bei der Verteilung als solches in das Xylol übergeht, während die Hydrate darin unlsl. sind. Vf. benutzt als wäss. Phase die Hydrate $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$, $SnCl_4 \cdot 4\,H_2O$ und $SnCl_4 \cdot 3\,H_2O$. Der Verteilungskoeff. variiert bei dem Penta- und Tetrahydrat stark mit der Temp., während er bei dem Trihydrat konstant ist. Zur Erklärung nimmt Vf. eine Diss. der Hydrate an: $SnCl_4 \cdot m\,H_2O \rightleftarrows SnCl_4 + m\,H_2O$. Zur Aufklärung fehlt aber in erster Linie noch die Bestimmung der Abhängigkeit des Verteilungskoeff. von der Konz. des $SnCl_4$ in den beiden Phasen, was Smirnoff unterlassen hat.

J. L. R. Morgan und H. K. Benson[1] haben das Mol-gewicht von Essigsäure und Äthylalkohol durch Verteilungsversuche in versch. Lsg-mitteln bestimmt. In Äther sind sie dieselben wie in Wasser, da das Verteilungsverhältnis konstant und unabhängig von der Verd. ist. In geschmolzenem $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$ sind die Mol-gewichte ebenfalls dieselben wie in H_2O, obwohl die Gefrierpunktserniedrigungen abnorm sind.

Die eigentümliche Absorption von NO durch Ferrosalzlsgg. ist eingehend von W. Manchot und K. Zechentmayer[2] untersucht worden. Es ergab sich, daß die absorbierte Menge NO mit steigendem Drucke zunimmt und sich dem Verhältnis 1 NO : 1 Fe nähert. Die Druckkonz-kurve hat den Charakter einer Diss-kurve. Dasselbe Problem hat auch G. Hüfner[3] behandelt und außer auf Ferrosalze auch auf Nickelo-, Kobalto- und Manganosalze ausgedehnt. Er bestätigt, daß von einem Atom Metall je ein Mol. NO absorbiert wird und daß die so entstehende lockere Verb. sehr leicht diss. Die Neigung zur Diss. ist bei den vier Verbb. ungleich. Am stabilsten scheint die Kobaltverb. zu sein, der dann Ni, Fe und Mn folgt.

Das schon öfter behandelte Problem des Färbens hat H. Freundlich in Gemeinschaft mit G. Losev[4] in einem Beitrage über die Adsorption der Farbstoffe durch Kohle und Fasern behandelt. Das Ziel der Untersuchung war, festzustellen, wie weit beim Färben die Adsorption eine Rolle spielt. Es ergab sich, daß die Verteilung der Farbstoffe: Kristallviolett, Kristallponceau, Neufuchsin und Patentblau zwischen Kohle, Wolle, Seide und Baumwolle einerseits und einer wäss. Lsg. andererseits nach genau denselben Gesetzen erfolgt. Die Adsorptionsisotherme hat im wesentlichen die Form $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$. Hier bedeutet v das Volumen der Lsg., m die Menge

1) Z. anorg. Chem. **55**. 356.
2) Lieb. Ann. **350**. 368.
3) Z. physik. Chem. **59**. 416.
4) Ib. **59**. 284.

Digitized by Google

des Adsorbens, a die Menge des gelösten adsorbierbaren Stoffes, x die Menge, die davon adsorbiert wird, während α und $\frac{1}{n}$ Konst. sind. Die Folge der Adsorptionsgröße α ist weitgehend von der Natur des Adsorbens unabhängig. Der Wert des Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ liegt bei den Farbstoffen unabhängig von der Natur des Adsorbens etwas höher, als wie bei der Adsorption org. Säuren usw. beobachtet wurde (etwa 0,83 gegen 0,66); bei Kristallviolett liegt der Wert sogar höher als 1. Bei basischen Farbstoffen tritt ferner durch die Kohle eine Spaltung des Farbsalzes in Base und Säure auf; die Säure bleibt quantitativ als solche in Lsg., die Base wird adsorbiert. Von den Fasern gilt genau dasselbe. Auch hier findet sich bei der Adsorption der basischen Farbstoffe bei gewöhnlicher Temp. die Säure als solche in der Lsg., die Base an den Fasern. Die an der Kohlenoberfläche befindliche Farbbase des Kristallvioletts sieht braunviolett glänzend aus; sie ist in H_2O unlöslich, in Säuren, Alkoholen, Pyridin usw. mit blauvioletter Farbe lsl. Die Farbbase des Neufuchsin sieht auf der Kohle grünlich aus und löst sich in den gleichen Lsg-mitteln mit roter Farbe. Der von Baeyer beschriebene, als polymere Iminbase angesehene Stoff, den man erhält, wenn Fuchsin in der Kälte mit Natronlauge behandelt wird, ähnelt dem auf der Kohle adsorbierten Stoffe in vielen Hinsichten. Aus Kristallviolett läßt sich unter ähnlichen Versuchsbedingungen ein braunviolettes, amorphes, in H_2O slsl. Pulver erhalten, das sich leicht in Alkoholen und Pyridin mit blauvioletter Farbe löst. Die Eigenschaften dieses Stoffes wurden noch nicht näher untersucht. Die Vff. entw. die Anschauung, daß amorphe Polymerisationsprodukte der Farbbase adsorbiert werden und mit der Kohle, bezw. mit den Fasern Kolloidkomplexe bilden. Bei den sauren Farbstoffen Patentblau und Orange IV tritt keine Spaltung des Farbsalzes durch die Kohle ein.

Über den Zusammenhang der Lsl. mit der Oberflächenspannung und der Kompressibilität bringt A. Ritzel[1] theoretisches und experimentelles Material. Oberflächenspannung und Kompressibilität sind nach früheren Untersuchungen und Überlegungen derartig miteinander verbunden, daß jede Erhöhung der einen eine Erniedrigung der anderen bedeutet. Sie laufen also antibat. Andererseits gehen Gaslsl. und Kompressibilität beim H_2O symbat, wie Geffcken[2] gefunden hat, während Lsl. und Oberflächenspannung wieder antibat gehen,

1) Z. physik. Chem. **60.** 319.
2) Ib. **41.** 139 (1902).

Digitized by Google

indem dem Maximum der einen ein Minimum der anderen entspricht. Ritzel stellt sich nun die Aufgabe, zu prüfen, ob hier irgend welche Beziehungen zwischen diesen drei Größen vorliegen, und untersucht Lsgg. von Gasen in org. Fll. und Fl-gemengen. Zu diesem Zwecke bestimmt er die Kompressibilität von zehn Fl-gemischen bei 25° und bei Drucken bis 500 Atm., ferner die Kompressibilität von $C_2H_4Cl_2$, CS_2, C_6H_6 und von CCl_4. Die Oberflächenspannungen wurden nach der Steighöhenmethode gemessen. Da bei den Lsl-erscheinungen auch die Dilatation, d. h. die Vol-änderung, die eine Fl. beim Auflösen eines Gases erfährt, zu berücksichtigen ist, so wurde auch diese Größe für einige Gemische bestimmt. Das früher von Angström ausgesprochene approximative Gesetz wurde bestätigt, daß das Verhältnis zwischen diesem Absorptions-Dilatationskoeff. δ zweier Gase unabhängig von der Natur der absorbierenden Fl. ist. Der Absorptions-Dilatationskoeff. δ ist gleich $\frac{\Delta v}{V}$, wenn Δv die Vol-änderung des Fl-vol. v und V das Vol. des gelösten Gases ist. Es wurde ferner gezeigt, daß die Kompressibilität der untersuchten Gemische ausnahmslos ihrem Gaslsg-vermögen symbat ist, daß die Oberflächenspannung der Lsl. aber nur dann antibat ist, wenn die letztere ein Maximum zeigt. Im theoretischen Teile seiner Arbeit gelangt Ritzel zu der Gleichung $\lambda = \frac{P \cdot \beta}{\delta}$, wo $\lambda = \frac{V}{v}$ die Ostwaldsche Lsl., $\beta = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp}$ der Kompressibilitätskoeff. und P der Lsl-druck des Gases ist, d. h. sein Bestreben, sich in der Fl. aufzulösen. Im Gleichgewichte, also im Sättigungszustande, ist dieser Lsl-druck P gleich der bei dem Lsg-vorgange auftretenden kontrahierenden Kraft, welche das Gas wieder herauszupressen sucht. Die abgeleitete Formel sagt nun aus, daß die Lsl. um so größer ist, je größer der Lsl-druck, je größer die Zusammendrückbarkeit des Lsg-mittels und je kleiner die mit der Auflsg. verbundene Vol-änderung ist. Da der Lsl-druck P bisher nicht gemessen werden kann, so kann die Richtigkeit der Formel nicht geprüft werden. Vf. macht sie aber auf Grund seiner Messungen sehr wahrscheinlich. Sie wird auch durch den von Just gefundenen Satz begründet, daß das Verhältnis der Lsll. von CO und H_2 unabhängig vom Lsg-mittel ist, ferner durch den Parallelismus, der zwischen der Kompressibilitäts- und Lsl-erniedrigung bei wäss. Salzlsgg. besteht, durch Gesetzmäßigkeiten, die sich bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen vorfinden und durch die Abhängigkeit der Gaslsl. von der Temp. Zum

Digitized by Google

Schluß zeigt Ritzel, daß bei Fll. mit großer Kompressibilität β auch $\frac{d\beta}{dp}$ groß ist und umgekehrt. Seine Zahlen bestätigen diesen Schluß.

Ein wichtiges und bisher nur wenig bearbeitetes Gebiet hat A. Sieverts[1] mit einer eingehenden Untersuchung über die Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle betreten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in ihrem ersten Teile mit der Okklusion von H_2 durch Cu, Fe, Ni, Co, Ag und Pt. Bei Ag und Pt wurde auch der Sauerstoff in Untersuchung gezogen. Außerdem war es aus experimentellen Gründen notwendig, das Verhalten dieser Metalle gegen N_2 kennen zu lernen. Der App. war im großen und ganzen ein Gasthermometer für konstanten Druck, das mit dem betreffenden Gase gefüllt und in einem Quarzkölbchen, der auf bestimmte Tempp. erhitzt werden konnte, mit dem Metall beschickt wurde. Die Untersuchung ergab, daß Cu-Draht von 400° an geringe, mit der Temp. zunehmende Mengen H_2 absorbiert. Beim Abkühlen werden nur 0,05 Vol. H_2 zurückgehalten. Cu-Pulver hält nach dem Erhitzen und Abkühlen in Wasserstoff 0,5 bis 0,8 Vol. des Gases zurück. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Versuchsfehler bei der benutzten „Verbrennungsmethode" das Resultat leicht zu hoch ausfallen lassen. Die Aufnahme des H_2 durch Cu ist nicht auf die Bildung eines Hydrürs, sondern auf Okklusion oder Lsg. zurückzuführen. Die Beziehungen des Eisens zum Wasserstoff haben u. a. auch technisches Interesse und sind daher häufiger Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Sieverts fand, daß bei dem weichen Eisendraht die Absorption des Wasserstoffes bei 400° beginnt. Die Menge des absorbierten Gases nimmt bei 800° mit der Temp. um etwa 0,04 Vol. für je 100° zu, von da ab wächst sie rascher. Beim Abkühlen wird der ganze Wasserstoff wieder abgegeben. Das Frischeisen und das reduzierte Eisen absorbieren bei 800° kaum meßbare Mengen H_2. Bei 900° und bei höheren Tempp. verschwindet mehr H_2, als beim Abkühlen zurückerhalten wird. Das verlorene Gas läßt sich dem Metall auch durch Erhitzen im Vakuum nicht entziehen. Beim Abkühlen von 900° auf 800° geben beide Fe-Sorten 0,16 bis 0,17 Vol. H_2 ab; der Wert ist unabhängig von der Menge des bei höherer Temp. verschwundenen Gases und findet sich auch beim Fe-Draht wieder. Es scheint demnach, als ob der über 800° verlorene H_2 beim Frischeisen und beim reduzierten Fe nicht einfach durch Absorption, sondern durch eine chemische Rk. verschwindet. Wahrscheinlich ist hierbei an die Reduktion noch vorhandener Oxyd-

1) Z. physik. Chem. **60**. 129.

Digitized by Google

spuren zu denken. Bei der Absorption und dem Festhalten des H_2 spielen vielleicht auch die allotropen Formen des Fe eine Rolle. Dafür findet sich in dem Verhalten aller drei Eisenproben oberhalb 800° eine Andeutung. Eigentümlich ist das Verhalten des Eisens gegen N_2. α- und β-Ferrit sind nicht imstande, Stickstoff zu lösen, wohl aber γ-Ferrit. Sobald der bei 900° liegende Umwandlungspunkt des β- in das γ-Eisen erreicht ist, beginnt die Absorption von N_2, zunächst langsam, weil die mol. Umwandlung Zeit erfordert oder aber, weil die Absorptionsgschw. zu klein ist. Bei 950° und höher stellt sich die Sättigung schnell her. Die Lsl. des N_2 nimmt mit steigenden Tempp. ab. Beim Abkühlen werden die Gleichgewichte schnell erreicht, auch bei 900°, da nun schon mit N_2 gesättigter γ-Ferrit vorliegt. Unterhalb 900° geht das γ-Eisen wieder in β-Eisen über und der ganze Stickstoff wird rasch abgeschieden. Ebenso wie für C, scheint die Lsg-fähigkeit des γ-Ferrits für N_2 größer zu sein, als die der beiden anderen Modifikationen. Die Absorption des Wasserstoffes durch Ni beginnt schon unterhalb 200°, sie nimmt mit der Temp. zu und beträgt bei 1000° rund 1 Vol. Beim Co wird die Absorption erst bei 700° meßbar und erreicht bei 1000° den Wert 0,4 Vol. Die untersuchten Metallproben hielten beim Erkalten höchstens Spuren von H_2 zurück. Die Resultate für die Okklusion des Wasserstoffes und Sauerstoffes durch Ag sind noch wenig übersichtlich. Der untersuchte Ag-Draht nahm von beiden Gasen jedenfalls nur einen Bruchteil des eigenen Vol. auf. Es scheint, als ob das aus Oxyden reduzierte Ag besonders viel Gas zurückzuhalten vermag. Platin absorbiert nur Spuren von H_2 und O_2.

Der zweite Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit der Diffusion von Gasen durch Metalle, die mit der Okklusion im nahen Zusammenhange zu stehen scheint. Es wurde das Verhalten von H_2 gegen Cu, Fe, Ni und Ag geprüft. Die meßbare Diffusion des H_2 durch ein nahtloses Cu-Rohr beginnt unter den von Sieverts eingehaltenen Versuchsbedingungen bei 640°. Die Gschw. der Diffusion nimmt mit der Temp. zu. Die Diffusion des H_2 durch Fe beginnt zwischen 300° und 400° und ihre Gschw. wächst ziemlich rasch mit der Temp. Mit Sicherheit konnte ferner festgestellt werden, daß H_2, N_2 und O_2 durch Ag bei 640° nicht hindurchdiffundieren.

Feste Lösungen.

Zur Erklärung der Adsorption und Okklusion nimmt M. W. Travers[1] an, daß der adsorbierte Stoff sich in der festen Phase löst

1) Z. physik. Chem. **61**. 241.

Digitized by Google

und zwar vielleicht infolge abnormer Oberflächenbedingungen. Die feste Phase muß aber eine amorphe Substanz sein, in welche der gelöste Stoff bis zu einem Gleichgewichtszustande hineindiffundiert. Travers will den Ausdruck „feste Lsgg." auf diese Systeme mit einer festen amorphen Phase nicht angewendet wissen, sondern ihn auf isomorphe Gemische beschränken, d. h. auf homogene Gemische, die selbst kristallinisch sind und deren Bestandteile ähnliche Kristallform besitzen.

Eine derartige Beschränkung des Gebietes der „festen Lsgg." könnte aus Zweckmäßigkeitsgründen vielleicht gutgeheißen werden, logisch ist sie aber nicht, da die flüssigen Lsgg. doch ebenfalls einen amorphen Bestandteil enthalten.

Das Maximum der Leuchtkraft des Auerstrumpfes wird bekanntlich bei einem bestimmten Verhältnis $ThO_2:CeO_2$ erreicht. R. J. Meyer und A. Anschütz[1] haben untersucht, ob das CeO_2 mit dem ThO_2 eine Verb. bildet oder ob eine feste Lsg. resultiert. Es wurde festgestellt, daß das CeO_2 als solches im geglühten Strumpf vorhanden ist, und nicht etwa als Ce_2O_3. Andererseits kann das Ceroxyd jodometrisch aber nicht quantitativ bestimmt werden, da sich ein gewisser Teil der Rk. mit JH entzieht, weil er mit ThO_2 eine feste Lsg. bildet. Eine Reihe jodometrischer Versuche zeigte, daß das Maximum der Lsl. von CeO_2 in ThO_2 bei ungefähr 7 % liegt. In der Auerstrumpfmischung mit 1 % CeO_2 ist fast das gesamte Ceroxyd in fester Lsg. Unerklärt ist es, warum das Optimum der Leuchtwirkung von der festen Lsg. mit 1 % CeO_2 und nicht von der gesättigten Lsg. mit 7 % CeO_2 erreicht wird.

L. Mascarelli und U. Pestalozza[2] haben mehrere Benzolderivate darauf hin untersucht, ob sie mit ihren entsprechenden hydrierten Abkömmlingen feste Lsgg. zu bilden vermögen und daher als kryoskopische Substanzen ungeeignet sind. Nur bei einer Lsg. von Benzol in Cyclohexan traten infolge der Bildung von Mischkristallen kryoskopische Anomalien ein. Sonst wurden keine festen Lsgg. beobachtet.

Dampfdruck.

Die exakten, wenn auch experimentell häufig recht schwierigen Messungen von Dampfdrucken fester und flüssiger Substanzen scheinen häufiger bearbeitet zu werden.

---

1) Berl. Ber. **40**. 2639.

2) Gaz. chim. **38**. I, 38; Atti R. Accad. Linc. (5), **16**. II, 567.

Digitized by Google

G. P. Baxter, Ch. H. Hickey und W. Ch. Holmes[1] haben den Dampfdruck des Jods gemessen, indem ein gemessenes Volumen trockener Luft über J geleitet und das verdampfte Jod in Natriumsulfitlsg. absorbiert und gemessen wurde.

Temp.	J-Druck in mm	Temp.	J-Druck in mm
0°	0,030	40°	1,025
15°	0,131	45°	1,498
25°	0,305	50°	2,154
30°	0,469	55°	3,084
35°	0,699		

Nach der Clausiusschen Formel berechnet sich hieraus die Verdampfungswärme des Jods zu 15,1 Cal.

Nachdem Matthies[2] den Dampfdruck des Schwefels bei Tempp. zwischen 200° und 400° bestimmt hat, ist von H. Gruener[3] die Tension zwischen 50° und 120° festzulegen versucht worden. Er hat zu diesem Zwecke gemessene Volumina eines indifferenten Gases über den auf bestimmte Temp. erhitzten S geleitet, die verdampften Mengen wieder kondensiert und gewogen. Daraus hat er dann den Dampfdruck berechnet, den nachstehende Tabelle wiedergibt, und zwar, wie es scheint, unter der Annahme, daß die Schwefelmoleküle unter diesen Verhältnissen sich aus acht Atomen zusammensetzen.

Temp.	p in mm	Temp.	p in mm
50°	0,00008	95°	0,0043
55°	0,00013	100°	0,00745
70°	0,00047	105°	0,0104
80°	0,0012	110°	0,0136
90°	0,0026	120°	0,0339

Vf. stellt für p eine empirische Formel auf. Der Berichterstatter hat vergeblich versucht, die Nernstsche Dampfdruckformel

$$\lg p = -\frac{Q_0}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \lg T + \varepsilon \cdot \frac{T}{4{,}571} + C$$

auf die Gruenerschen Zahlen anzuwenden. Es scheint ihm daher zweifelhaft, ob die Berechnung der Dampfdrucke aus den gefundenen Schwefelmengen einwandsfrei ist. Bei größeren Drucken und niedrigen Tempp. ist die Mol-größe des verdampften Schwefels allerdings

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 127.
2) Physik. Z. **7**. 395.
3) Z. anorg. Chem. **56**. 145.

Digitized by Google

S_8, aber bei so außerordentlich geringen Drucken, wie hier, scheint doch wieder eine merkliche Diss. stattzufinden. In diesem Falle würden aber die berechneten Tensionen nicht zutreffen und zu klein sein.

Dasselbe Problem haben auch O. Ruff und H. Graf[1] behandelt und durchweg höhere Partialdrucke gefunden. Die S-Dampfdrucke wurden sowohl in einer Wasserdampf- wie auch in einer Kohlendioxydatmosphäre bestimmt und fallen in beiden Fällen fast zusammen.

In Wasserdampf		In Kohlendioxyd	
Temp.	Druck in mm	Temp.	Druck in mm
78°	0,0020	100°	0,0068
89°	0,0055	105°	0,015
99,3°	0,0085	109°	0,023
104°	0,010	115°	0,029
110,8°	0,020	121,3°	0,036
114,5°	0,0285	123°	0,048
123,8°	0,0535	135,8°	0,093
131,9°	0,081	137°	0,104
141°	0,131	142°	0,144
147°	0,192	147°	0,190
157°	0,332	155°	0,313
162°	0,403	159,5°	0,364
172°	0,629	162°	0,396
189,5°	1,38	169°	0,584
211,3°	3,14	179,5°	0,922
		194,5°	1,983

In dem Verlauf der Dampfdruckkurven glauben die Vff. bei 108° einen Knick zu erkennen, den sie dem Übergang des festen Schwefels in den flüssigen Zustand zuschreiben. Da der natürliche Schmelzpunkt aber bei 114,5° liegt, so dürfte diese Annahme wohl kaum zutreffen. Die Partialdrucke sind unter der Annahme berechnet, daß das S-Molekül aus acht Atomen besteht. Indessen weisen Ruff und Graf darauf hin, daß die Mol-größe auch etwas kleiner sein könnte, was wohl auch zutrifft. Denn Bleier und Kohn[2] haben früher die Dampfdichte des S bei 193° zu $S_{7,85}$ bestimmt.

In einer größeren Abhandlung entw. D. Konowalow[3] Betrachtungen über die Wechselwirkung der Stoffe in Lsgg. auf Grund ihrer Dampfdruckwerte. Ebenso wie das Zustandekommen der chem.

1) Berl. Ber. **40**. 4202.

2) Ib. **33**. 50. (1900).

3) J. chim. phys. **5**. 1, 237. J. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **39**. 54, 315.

Digitized by Google

Verbb. ist auch der Lsg-vorgang das Ergebnis derselben Kräfte, deren Wirkung dem Produkte der Massen der sich beteiligenden Stoffe proportional sein muß. Die Bildung der chem. Verbb. ist als der eine Grenzfall, das Auftreten der „idealen" Lsgg., in denen keine Wechselwirkung der Komponenten eintritt, als der entgegengesetzte Grenzfall aufzufassen. Es seien nun die Dampfdrucke der reinen Bestandteile P_1 und P_2, die entsprechenden Partialdrucke über der Lsg. p_1 und p_2. Enthält dann die Lsg. x Mole der einen und $(1-x)$ Mole der andern Komponente und üben diese in der Lsg. keine Wechselwirkung aufeinander aus, so ist $p_1 = P_1 \cdot x$ und $p_2 = P_2\,(1-x)$. In diesem Falle ist der Verlauf der Dampfdruckkurven geradlinig. Tritt zwischen den Bestandteilen Wechselwirkung ein, so sind die Dampfdruckkurven konvex oder konkav und werden durch die Gleichungen $p_1 = P_1 \cdot x \pm k \cdot P_1 \cdot f(x)$ und $p_2 = P_2\,(1-x) \pm k \cdot P_2 \cdot f(1-x)$ dargestellt. Die Form der f-Funktion zeigt den Charakter der chem. Wirkung an. Im einfachen Falle der nichtassoziierten Stoffe ist $f(x) = x^n\,(1-x)^m$, wo n und m ganze Zahlen sind. Aus der Lage der maximalen Abweichung der Dampfspannungskurve vom gradlinigen Verlauf läßt sich $m:n$ und die Ordnung der Rk. zwischen den Komponenten erkennen, da $\frac{m}{n} = \frac{1-x}{x}$ ist. Die bimol. Rk. hat die Form $x\,(1-x)$, die trimol. $x\,(1-x)^2$, die tetramol. $x\,(1-x)^3$ usw. Das Verhältnis $\frac{m}{n}$ scheint meistens gleich 2 zu sein, so daß der Gleichung für den Partialdruck die Formel $p_1 = P_1 \cdot x \pm k \cdot P_1 \cdot x(1-x)^2$ zukommt. Dieser Gleichung entsprechen z. B. die Partialdrucke folgender binärer Gemische: Äthyläther + Nitrobenzol, Amylen + φ-Cumol, Äthyläther + φ-Cumol, Äthylformiat + Äthylbenzoat, Isopentan + Äthylbenzoat, Äthylacetat + Äthyljodid; Aceton + Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff + Benzol, Tetrachlorkohlenstoff + Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff + Äthyljodid. Der einfacheren Gleichung $p_1 = P_1 \cdot x + h \cdot P_1 \cdot x(1-x)$ entsprechen annähernd die Partialdrucke des Gemisches Buttersäure + Äthylbromid. In diesem Falle ist also $n = m$.

Konowaloff erörtert auf Grund seiner Annahmen dann noch die Gemische mit kritischen Lsg-erscheinungen und die chem. Funktionen der gelösten Stoffe.

Tritt in der Mischung der beiden Bestandteile Assoziation ein, so müssen die dargelegten Gleichungen noch erweitert werden. Vielen Tatsachen genügt die Formel $p_1 = P_1 \cdot x + k_1 \cdot P_1 \cdot x\,(1-x) + k_2 \cdot P_1 \cdot x\,(1-x)^2$, wie die Messungen der Partialdrucke an Isopentan + Butter-

Digitized by Google

säure, Isopentan + Äthylbenzoat, Methylformiat + φ-Cumol zeigen. Die Assoziation eines gelösten Stoffes kommt wahrscheinlich niemals ohne Mitwirkung des Lsg-mittels zustande. Vf. sucht seine Formeln an den Werten der Partialdrucke eines Gemisches von Buttersäure und Dichloressigsäure zu beweisen. Dichloressigsäure verhält sich weit normaler als die assoziierende Buttersäure.

Die diss. Kraft vieler Lsg-mittel ist nach Konowaloff darauf zurückzuführen, daß diese Lsg-mittel mit den gelösten Elektrolyten unbeständige Komplexe zu bilden vermögen. Warum diese Lsg-mittel auf Grund des angedeuteten Verhaltens aber zu diss. imstande sind, hat dem Berichterstatter nicht einleuchten können.

Mischt man x Moll. einer Substanz mit $1-x$ Moll. einer zweiten, und sind p_1 und p_2 die Partialdrucke dieser Substanzen in ihrem Gemische, so gilt die Duhem-Margulessche Gleichung $\frac{d\ln p_1}{d\ln x} = \frac{d\ln p_2}{d\ln(1-x)}$. Da sich nun die Partialdrucke p_1 und p_2 gesondert für sich meistens kaum bestimmen lassen, macht E. Bose[1] den Versuch, diese Größen aus ihrer direkt meßbaren Summe $\pi = p_1 + p_2$ auszuwerten. Die Aufgabe ist dann: „Die Reihe der π-Werte ist derartig in zwei Reihen von Summanden p_1 und p_2 zu zerlegen, daß für jedes x $\frac{p_1}{p_2} = -\frac{x}{1-x}\cdot\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ ist.

Zu dem Zwecke zeichne man die π-Kurve möglichst genau und entnehme ihr eine Tabelle, welche in gleichen Intervallen (0,05 oder kleiner) die Werte von π enthält. Nunmehr zeichne man zwei einander ähnliche glatte Kurven p_1 und p_2, welche man nur der Bedingung genügen läßt, daß für die Meßpunkte die Summe der beiden p-Ordinaten stets innerhalb der Konstruktionsfehler den Wert der jeweiligen π-Ordinate ergibt. Mit den so erhaltenen Ausgangswerten von p_1 und p_2 bilde man einerseits $\frac{p_1}{p_2}$, andererseits entnehme man möglichst genau der Zeichnung die Tangentenrichtungen $\frac{dp_1}{dx}$ und $\frac{dp_2}{dx}$ und bilde $-\frac{x}{1-x}\cdot\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$. Dieses wird natürlich nicht gleich $\frac{p_1}{p_2}$ sich ergeben, weil die p_1- und p_2-Kurve noch nicht die richtige

1) Physik. Z. 8. 353.

Digitized by Google

Lage haben. Die gefundenen $\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$-Werte zeichnet man vorteilhaft zunächst einmal als Funktion von x und legt eine glatte Kurve hindurch, wodurch die Fehler der einzelnen Werte teilweise ausgeglichen werden. Aus den auf diese Weise ermittelten Werten von $-\frac{x}{1-x}\cdot\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ und $\frac{p_1}{p_2}$ nimmt man nunmehr einen mittleren Wert und berechnet mit diesem korrigierten $\frac{p_1}{p_2}$ unter Verwertung der vorgegebenen x-Werte die ersten Näherungswerte von p_1 und p_2, die man zeichnet und graphisch ausgleicht, unter Einhaltung der Bedingung, daß die Summe beider gleich π sein muß.“ Dieses Verfahren wird nun wiederholt und führt bei der aufgewendeten Mühe zu recht brauchbaren Ergebnissen.

Schon wiederholt ist der Versuch gemacht worden, den Siedepunkt einer Fl. bei irgend einem Druck zu berechnen, wenn ein anderes Paar von p- und T-Werten, z. B. der Siedepunkt bei 760 mm gegeben ist. R. Tandler[1] geht zu diesem Zwecke von der Clausius-Clapeyronschen Formel aus, die er in bekannter Weise umwandelt in $\frac{dp}{p}=\frac{1}{RT^2}\Big(a-(c-\gamma)\Big)\cdot dT$, wenn c und γ die spez. Wärmen von Fl. und Dampf und a eine Konst. ist. Vf. leitet aus dieser Gleichung, deren unbestimmtes Integral H. Hertz zur Berechnung der Spannung der Quecksilberdämpfe benutzt hat, das bestimmte Integral zwischen den Grenzen p und p_0 ab, das sich nach einigen Umformungen in der Gestalt $\frac{p}{p_0}=\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\lambda_0}{RT_0}}$ darstellt und dann eine gewisse Ähnlichkeit mit der Poissonschen Gleichung hat, da nach Trouton $\frac{\lambda_0}{T_0}$ konstant (wenigstens unter den von Nernst[2] erörterten Bedingungen) und somit auch der ganze Exponent konstant ist. Die Übereinstimmung der für C_6H_6, CS_2 und SO_2 berechneten Siedepunkte mit den gefundenen ist recht gut. Dem Exponenten $\frac{\lambda_0}{RT_0}=C$ kommt der Wert 10—11 zu. An die Konstanz von C knüpft Vf. noch versch. Be-

1) Lieben-Festschrift **1906**. 119.
2) Dieses Jahrb. **13**. 154 (1906).

Digitized by Google

trachtungen, die aber wohl zum Teil illusorisch sind, da die Troutonsche Regel nur für ein beschränktes Gebiet gilt und somit auch C nur beschränkt konstant ist.

In einer Fortsetzung[1] kommt Tandler nochmals auf C zurück, der er jetzt den Wert 10,6 zuschreibt. Eine Berechnung von $C = \frac{\lambda_0}{R \cdot T_0} = \frac{\ln p - \ln p_0}{\ln T - \ln T_0}$ zeigt aber keine Konstanz, sondern Schwankungen von 5,47 bis 20,3 und von 10,6 bis 18,0. Trotzdem schreibt Vf.: „Die universelle Konstanz des Drucktemp-verhältnisses stigmatisiert dann die Verdampfung als kolligativen Prozeß, die Verdampfung ist ein Vorgang, der sich zwischen den Molekülen als solchen abspielt und von der speziellen Beschaffenheit der Körper unabhängig ist.“ Die Abweichungen der Konstt. C vom Werte 10,6 sucht Tandler durch Diss. und durch Assoziation zu erklären. Zum Schluß will er die Gleichung $C = \frac{\lambda_0}{R \cdot T_0}$ zur Mol-gewichtsbestimmung benutzen, da $m = \frac{g \cdot M}{100 \cdot C \cdot \frac{t}{T_0}}$ ist, wenn g Gramm einer Substanz vom gesuchten Mol-gewichte m in 100 g Lsg-mittel vom Mol-gewichte M und R vom Siedepunkte T_0 eine Siedepunktserhöhung t ergeben.

Nernst[2] hatte den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temp. durch die Formel $\lg p = A + BT + C \cdot \lg T + D \cdot \frac{1}{T}$ wiedergegeben, wobei den Konstt. eine gewisse theoretische Bedeutung zukommt E. Bose[3] sucht diese Nernstsche Dampfdruckformel zu übertreffen durch eine Gleichung mit ebenfalls vier Konstt.:

$$\lg p = A + B \cdot \frac{1}{T} + C \cdot \frac{1}{T^2} + D \cdot \frac{1}{T^3},$$

die sich an die Rankinesche Dampfdruckformel anlehnt. Eine Reihe von Berechnungen an vorhandenem Material zeigt, daß die mittleren relativen Abweichungen der Boseschen Formel etwas geringer sind als die der Nernstschen Formel. Aber während Boses Formel rein empirisch ist, spricht zugunsten der Nernstschen Dampfdruckformel ihr theoretischer, wichtiger Inhalt.

H. v. Jüptner hat früher[4] gezeigt, daß der Faktor f in der van der Waalsschen Dampfdruckgleichung $\lg \pi = f\left(1 - \frac{1}{\tau}\right)$ weder

1) Z. physik. Chem. **58**. 753.
2) Dieses Jahrb. **13**. 153 (1906).
3) Physik. Z. **8**. 944.
4) Z. physik. Chem. **55**. 738 (1905).

Digitized by Google

konstant ist, noch, wie H. Happel angenommen hatte, eine lineare Funktion von τ ist. Denn f erreicht für einen bestimmten Wert von τ ein Minimum. Die Beziehungen zwischen f und τ lassen sich in erster Linie durch Gleichungen ausdrücken, die für niedrige Tempp. eine Gerade, für höhere aber einen Kreis, oder wahrscheinlicher eine Kurve darstellen, die sich einem Kreise teilweise eng anschmiegt. v. Jüptner[1] zeigt durch Berechnungen von $f = \frac{\tau}{\tau - 1} \cdot \lg \pi$ an H_2, N_2, O_2, NH_3, daß die f-Kurve wirklich ein Minimum enthält, bei dem zwei Einflüsse einander kompensieren. Der eine dieser Einflüsse wirkt vorwiegend bei niedriger, der andere bei hoher Temp. Vf. stellt für den Faktor f der Substanzen Hg, H_2, O_2, N_2, H_2O, CO_2, NH_3 und C_6H_5F Gleichungen auf, die den erwähnten Bedingungen genügen.

Durch Differentiation der Gleichung $\ln \pi = 2{,}30\, f\left(1 - \frac{1}{\tau}\right)$ und Berücksichtigung von $\pi = \frac{p}{p_k}$ und $\tau = \frac{T}{T_k}$ erhält Vf. dann weiter

$$\frac{d \ln p}{d \ln T} = \frac{2{,}30}{T}\left[f_0 \cdot T_k - \frac{a \cdot T^2}{T_k}\right],$$

und mit Benutzung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung endlich die Verdampfungswärme

$$\lambda = 4{,}571\left[f_0 \cdot T_k - a\frac{T^2}{T_k}\right],$$

die für $T = 0$ übergeht in $\lambda_0 = 4{,}571 \cdot f_0 \cdot T_k$. Eine Berechnung von λ_T bei versch. Stoffen ergab eine, wenn auch nicht hervorragende, so doch bemerkenswerte Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Verdampfungswärmen. Hervorzuheben ist, daß die Gleichung für λ von der Form $\lambda = \lambda_0 + BT^2$ ist, daß also das Glied mit T fehlt und so der Nernstschen Hypothese über den Verlauf der Energiekurven beim absoluten Nullpunkte entspricht. Vf. leitet zum Schluß noch die Gleichungen $\frac{d \ln p}{d \ln T} = \frac{Q}{A}$ und $\lambda = RT \cdot \ln \frac{p'}{p_k}$ ab, d. h. das Verhältnis zwischen der latenten Wärme eines Vorganges zur Änderung der freien Energie ist gleich dem Differentialquotienten $\frac{d \ln p}{d \ln T}$, und die Verdampfungswärme ist gleich jener Arbeit, welche die Fl. leistet, um vom Drucke p' (d. i. dem durch die Oberflächenspannung hervorgerufenen Binnendruck der Fl.) in gesättigten Dampf vom Drucke p überzugehen.

1) Z. physik. Chem. **60**. 101.

Digitized by Google

Auch J. P. Dalton[1] kommt bei einer Prüfung der van der Waalsschen empirischen Gleichung $\lg \pi = f\left(1 - \frac{1}{\tau}\right)$ zu dem Ergebnis, daß f nicht konstant ist.

Stellt man die reduzierten Dampfdrucke versch. Substanzen graphisch in ihrer Abhängigkeit von den reduzierten Tempp. dar, so erhält man nach H. Happel[2] Kurven, die für viele drei- und mehratomige Stoffe sehr nahe mit der Fluorbenzolkurve zusammenfallen. Eine andere Gruppe, deren reduzierte Dampfdruckkurven ebenfalls sehr nahe zusammenfallen, bilden Ar, Kr, Xe und Hg, also einatomige Stoffe. Eine mittlere Stellung nehmen die zweiatomigen Stoffe ein. Vf. zeigt, daß sich bei Substanzen, die zu einer dieser Gruppen gehören, die Dampfspannungskurve aus der typischen angenähert ableiten läßt. Zum Schluß zeigt Happel, daß die Größe $\frac{R \cdot T_k}{p_k \cdot v_k}$ bei den zweiatomigen Stoffen den Wert 3,36, bei den einatomigen den Wert 3,0 und bei den dreiatomigen den Wert 3,75 hat.

Die von Ramsay und Young[3] aufgefundene Beziehung, nach der man den gesättigten Dampfdruck einer Substanz aus dem einer anderen ableiten kann, kann nur dann richtig sein, wenn in der allgemeinen Rankineschen Dampfdruckgleichung $\lg p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2}$ der Koeff. γ verschwindet. Sie ist überhaupt allgemein eine Folgerung der Gleichung $f(p) = A - \frac{B}{T}$, wenn $f(p)$ für die beiden Substanzen dieselbe Funktion ist. Ein besonderer Fall dieser allgemeinen Gleichung ist diese Bertrandsche $p^{\frac{1}{n}} = g\left(1 - \frac{a}{T}\right)$, wo $n = 42{,}855$ und $a = 88{,}2$ ist. Durch die Bertrandsche Formel lassen sich die Beobachtungen am Wasser recht gut wiedergeben.

Um die Dampfdrucke wäss. Nitratlsgg. zu bestimmen, benutzen A. T. Lincoln und D. Klein[4] die alte Sättigungsmethode des Durchleitens von Luft durch die Lsgg. Auf Anregung Kahlenbergs wird der „Saturator“ im Thermostaten gut geschüttelt, wobei sehr rasch vollkommene Sättigung erreicht wird. Die Versuche werden zu Molgewichtsbestimmungen der gelösten Nitrate benutzt. Der Dampfdruck des Wassers bei 25° wurde zu 23,76 mm bestimmt. Die Werte der Dampfdruckerniedrigungen stimmen bei KNO_3 mit der Theorie der elektrolytischen Diss. überein, nicht aber beim $NaNO_3$

1) Phil. Mag. **13**. 517.
2) Physik. Z. **8**. 204.
3) Phil. Mag. **13**. 724.
4) J. Physic. Chem **11**. 318.

Digitized by Google

und $LiNO_3$. Beim Lithiumnitrat fallen, wie schon Tammann bei 45 bis 50° gefunden hatte, die berechneten Mol-gewichte mit steigenden Konzz., was auch mit den Gefrierpunktsbestimmungen übereinstimmt, die W. Biltz und Julius Meyer[1] früher ausgeführt haben. Die Vff. meinen daher mit Kahlenberg, daß auch die chem. Individualität des gelösten Stoffes zu berücksichtigen sei.

R. Schenck hat seine experimentellen Studien über die Reduktion und die Carbidbildung beim Eisen in Gemeinschaft mit H. Semiller und V. Falcke[2] fortgesetzt. Bei der Feststellung des Gleichgewichtes zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff und den beiden Oxyden des Kohlenstoffs waren E. Baur und Gläßner[3] zu etwas anderen Gleichgewichtsdrucken gelangt als R. Schenck und W. Heller[4], und Schenck[5] hatte diese Diskrepanz auf die versch. Formart des verwendeten Kohlenstoffs zurückgeführt. Baur hatte amorphen Kohlenstoff verwendet. Schenck und Heller nahmen auf Grund ihrer Versuche an, daß durch die Einwirkung von CO auf Fe Graphit entsteht, wodurch sich die bestehenden Unterschiede erklären lassen. Die Druckwerte für Graphit und für Kohlenoxydkohle fallen für das gesamte Beobachtungsintervall zusammen. Aber es stellt sich jetzt heraus, daß diese beiden Kurven trotz ihrer Kongruenz nichts miteinander zu tun haben, sondern ganz versch. univarianten Gleichgewichten entsprechen. Diese sind, da zwei Gase in der Gasphase vorhanden sind, durch die Druckwerte allein nicht eindeutig definiert. Zur völligen Bestimmung gehört stets noch die Kenntnis der Zus. der Gasphase. Unter gewissen Umständen tritt nämlich bei der Einwirkung von CO auf Fe auch Eisencarbid (Zementit, Fe_3C) auf, welches neue Komplikationen in das System hineinträgt. Es ist aber den Vff. gelungen, völlige Klarheit über die verwickelten Beziehungen zwischen Fe, FeO, C, Fe_3C und den beiden gasförmigen Oxyden des Kohlenstoffs zu schaffen und damit auch die zwischen den versch. Beobachtungen bestehenden Divergenzen aufzuklären. Die Beobachtungen erstreckten sich nur bis 700°, weil über dieser Temp. die Bildung von Mischkristallen zwischen Fe und Fe_3C beginnt.

Die Messungen an dem System Fe, FeO, C (amorph, bezw. Graphit) CO und CO_2 ergaben, daß die Druckwerte in Ggw. von

1) Z. physik. Chem. **40**. 202 (1902).
2) Berl. Ber. **40**. 1704.
3) Z. physik. Chem. **43**. 359 (1903); Z. f. Elektroch. **12**. 122 (1906).
4) Berl. Ber. **38**. 2132, 2139 (1905).
5) Z. f. Elektroch. **12**. 220 (1906).

Digitized by Google

amorphem C größer sind als in Anwesenheit von Graphit. Der Gehalt der gasförmigen Phase an CO_2 nimmt mit steigenden Tempp. ab, während der Gehalt an CO wächst. Ändert man die Versuchsbedingungen derartig, daß auf wenig Fe sehr viel CO kommt, so erhält man ein neues Gleichgewicht mit anderen Drucken, welches auf die Bildung von Cementit zurückzuführen ist: $3\,Fe + 2\,CO = Fe_3C + CO_2$. Es liegt dann also das Gleichgewicht Fe_3C, FeO, C (amorph), CO und CO_2 vor. Es bezeichne nun P_I den Druck über dem System Fe, FeO, C (amorph), CO, CO_2 und P_{III} denjenigen über Fe_3C, FeO, C (amorph), CO, CO_2. Ferner sei $\eta = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$, $\zeta = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}}$, $\vartheta = \frac{p^5_{CO}}{p^4_{CO_2}}$ und x der Bruchteil, den das Kohlenmonoxyd im Gasgemisch einnimmt. Dann muß sein

$$P_I : P_{III} = \frac{1+\eta}{\eta^2} : \frac{1+\sqrt[3]{\frac{\vartheta}{\zeta}}}{\sqrt[3]{\left(\frac{\vartheta}{\zeta}\right)^2}} = \left(\frac{1-x}{x^2}\right)_I : \left(\frac{1-x}{x^2}\right)_{III}.$$

Diese Forderung ließ sich bei 650° durch interpolierte Beobachtungsdaten bestätigen, da sich die linke Seite der Gleichung zu 5,89, die rechte in guter Übereinstimmung zu 6,01 ergab. Schließlich messen die Vff. auch die Gleichgewichtsdrucke des Systems: Fe_3O_4, FeO, C (amorph), CO und CO_2. Sie sind nun imstande, auf Grund ihrer Beobachtungen die Bedingungen für die Bildung und die Existenz des Eisencarbids anzugeben. Sie tragen zu diesem Zwecke in ein x-p-Diagramm die Kurven für η, ζ, ϑ und $\eta' = \frac{x}{1-x}$ ein. Die Schnittpunkte dieser Kurven entsprechen den beobachteten univarianten Gleichgewichten. Die Schnittpunktsbedingung z. B. für die η- und ϑ-Kurve ist $x = \frac{\eta}{1+\eta}$ und $P = \frac{\vartheta(+\eta)}{\eta^5}$. Für 650° und 700° ergeben sich hieraus die Gleichgewichtsdrucke 51,92 Atm. und 166,3 Atm. Dieses sind also die Gleichgewichtsdrucke des Systems: Fe_3C, Fe, FeO, CO und CO_2. Unter diesen Bedingungen wird also metallisches Eisen durch CO zementiert. Ferner zeigen die Vff., daß die Zementation des metallischen Eisens nur mit solchen Gasgemischen möglich ist, welche mehr als 96 bezw. 99 % CO enthalten. FeO kann noch bei sehr niedrigen CO-Konzz. in das Carbid übergeführt werden. Die Bildungswärme des Cementits wird mit Hilfe der van't Hoffschen Formel aus $3\,FeO + C + 3\,CO = Fe_3C + 3\,CO_2 + 17760$ Cal. und $3\,FeO + 3\,CO = 3\,Fe + 3\,CO_2 + 8820$ Col. zu $C + 3\,Fe = Fe_3C + 8940$ Cal.

Digitized by Google

berechnet, so daß der Cementit in Übereinstimmung mit der Ansicht E. W. Campbells[1] eine exotherme Verb. ist.

Zum Schluß ihrer inhaltreichen Abhandlung besprechen die Vff. noch den Einfluß eines Mangangehaltes auf die Cementitgleichgewichte und zeigen, daß der Einfluß des gelösten Mangans ein ganz gewaltiger ist.

Ein fast ebenso wichtiges Problem haben R. Schenck und W. Raßbach[2] mit einer Untersuchung über die chem. Gleichgewichte bei der Rk. zwischen PbS und seinen Oxydationsprodukten in Angriff genommen. Als unveränderliche Komponenten treten Pb, S und O auf, als Phasen Pb, $PbSO_4$, PbS, PbO, SO_2. Es wurden wiederum die univarianten Gleichgewichte untersucht, die in diesem Falle aus einer flüssigen und drei festen oder flüssigen Phasen bestehen. Die Sachlage wird noch etwas verwickelter, da sich Sulfat und Oxyd im flüssigen Zustande ineinander lösen und eine an Oxyd gesättigte Lsg. ergeben.

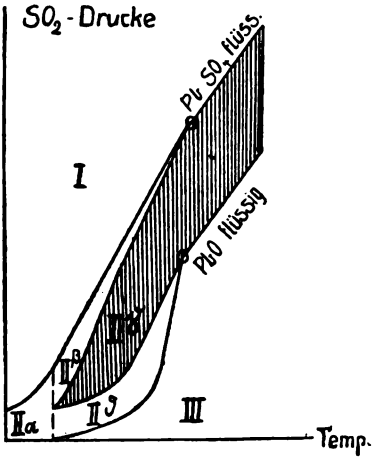


Fig. 13.

Die Vff. entwerfen ein Gesamtdiagramm für alle Rkk. zwischen Blei, Bleioxyd, Bleisulfid, Bleisulfat und SO_2, welches in Fig. 13 wiedergegeben ist. Dabei ist angenommen, daß das System $PbO - PbSO_4$ ein ganz normales Schmelzdiagramm besitzt, was allerdings noch einer näheren Prüfung bedarf.

Im Diagramm sind die folgenden vier Gleichgewichtskurven vorhanden, welche den folgenden Gleichgewichten entsprechen (von links nach rechts).

$$PbS + PbSO_4 \rightleftarrows 2\,Pb + 2\,SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$PbS + PbSO_4,\ PbO \rightleftarrows Pb + 2\,SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(gesättigt an $PbSO_4$)

$$PbS + PbSO_4,\ PbO \rightleftarrows 2\,Pb + 2\,SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

(gesättigt an PbO)

$$PbS + 2\,PbO \rightleftarrows 3\,Pb + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Außerdem bestehen noch labile Gleichgewichte innerhalb des ganzen Feldes $II\gamma$ zwischen Metall, Sulfid, flüssigen ungesättigten

1) J. Iron and Steel Inst. **59**. 217 (1901).
2) Berl. Ber. **40**. 2185, 2947.

Digitized by Google

Oxyd-Sulfatlsgg. und SO_2. In allen übrigen Feldern bestehen Gleichgewichte nicht, sondern es findet in ihnen Rk. statt. In ihnen können nur die folgenden Stoffe bezw. Systeme nebeneinander bestehen, ohne zu reagieren:

Feld I: PbS, $PbSO_4$, SO_2,
„ IIα: PbS, PbO fest, SO_2,
„ IIβ: PbS, PbO mit $PbSO_4$ gesätt., SO_2,
„ IIγ: PbS, PbO, $PbSO_4$ mit PbO gesätt., SO_2,
„ IIδ: PbS, PbO fest, SO_2,
„ III: PbS, Pb, SO_2.

Die Lage des eutektischen Punktes im Diagramm ist willkürlich angenommen, da das Schmelzdiagramm $PbO-PbSO_4$ noch nicht festgelegt ist.

J. Sand und F. Breest[1] haben versucht, die Lage des Gleichgewichtes im System $HgCl_2 + C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OHgCl + H^{\cdot} + Cl'$ zu bestimmen. Die Gleichgewichtskonst. dieses Systems

$$K = \frac{[H^{\cdot}][Cl'][C_2H_5OHgCl]}{[C_2H_4][HgCl_2]}$$

eröffnet zum ersten Male einen Weg, um eine rein org. Substanz, das Äthylen, mit anorg. Molekülarten energetisch zu verknüpfen. Es wurde die Leitf. einer $HgCl_2$-Lsg. bestimmt, in welche C_2H_4 eingeleitet wurde. Nach 2 bis 3 Stunden erreicht die Leitf. einen konstanten Maximalwert, der ausschließlich von den gebildeten Wasserstoff- und Chlorionen und von den $HgCl_3'$-Ionen herrührt. Aus den gefundenen Maximalwerten lassen sich die im Gleichgewicht vorhandenen Endkonzz. berechnen, wenn man die bekannten μ_v-Werte von HCl und $HHgCl_3$ heranzieht, und wenn man die Komplexbildung zwischen Chlorionen und $HgCl_2$ in passender Weise berücksichtigt. Bei der Rk. zwischen $HgCl_2$ und HCl entsteht nämlich nicht, wie Abegg und Sherril[2] annahmen, der Komplex $HgCl_4''$, sondern $HgCl_3'$. Die Gleichgewichtskonst. ergab sich bei 25° zu $K = 2{,}81 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{\alpha}$, wo α die molare Konz. des Äthylens beim Partialdruck 1 mm Hg ist.

Es wurde ferner K noch durch Einwirkung von Salzsäure auf Quecksilberäthanolchlorid bestimmt, indem der Druck des entstehenden Äthans gemessen wurde. Zwei Versuche ergaben die K-Werte $\frac{1}{\alpha} \cdot 1{,}21 \cdot 10^{-7}$ und $\frac{1}{\alpha} \cdot 1{,}34 \cdot 10^{-7}$ bei 25°.

1) Z. physik. Chem. **59**. 424.
2) Ib. **43**. 705 (1903).

Digitized by Google

Die gefundenen Leitf-Zeitkurven wurden von den Vff. noch benutzt, um einen Einblick in den Mechanismus der Rk. zu erhalten. Von drei Annahmen scheidet auf Grund der kinetischen Ergebnisse die eine aus, nach der die Bildung des Quecksilberäthanolchlorids bimolar, die Zers. monomolar ist. Die gefundenen Zahlen lassen aber nicht entscheiden, ob die Hauptrk. bimolar zwischen $HgCl_2$ und C_2H_4 und die Gegenrk. trimolar zwischen $H^{\cdot}$, Cl' und C_2H_5OHgCl, oder ob die Hauptrk. trimolar zwischen C_2H_4, $HgClOH$ und $H^{\cdot}$ und die Gegenrk. bimolar zwischen $H^{\cdot}$ und C_2H_5OHgCl abläuft.

Den Einfluß eines möglichst vollkommenen Vakuums auf das Kristall- und Konstitutionswasser der Salze hat F. Krafft[1] untersucht und gefunden, daß z. B. zwischen den ersten sechs und dem siebenten Molekül Kristallwasser des Zinkhydrats ein Unterschied besteht. Auch bei anderen kristallwasserhaltigen Salzen wurden Unterschiede im Verdampfen festgestellt. Dem Berichterstatter scheint diese Tatsache auch in diesem besonderen Falle einfach auf die versch. Tension der betreffenden Hydrate zurückzuführen, aber keine besondere Eigenschaft des hohen Vakuums zu sein.

Aus einer Arbeit von F. Damm und F. Krafft[2] sei erwähnt, daß Cadmiumoxyd und ähnliche Oxyde im Vakuum des grünen Kathodenlichtes in Metall und Sauerstoff zerfallen sollen, wie es HgO schon bei gewöhnlichem Druck und höherer Temp. tut.

Flüssige Kristalle.

Als Erwiderung auf einige Äußerungen von E. Riecke, B. Weinberg, W. Nernst und K. Fuchs bringt O. Lehmann[3] mehrere prinzipielle Erörterungen zur Frage der flüssigen Kristalle und der kristallinischen Fll.

E. Sommerfeldt[4] hat bei vorsichtigem Erhitzen der festen Modifikation der flüssigen Kristalle eine neue Zwischenstufe beobachtet, die im Gegensatz zu den in allen Lagen doppelbrechenden Fll. zwei aufeinander senkrechte Auslöschungsrichtungen besitzt. Vf. bezeichnet diese Modifikation, die in ihrem optischen Verhalten den eigentlichen Kristallen besonders nahe steht, als „labile kristallinflüssige Phase". Diese Phase läßt sich leicht beim Paraazoxyphenetol beobachten. Ihr Temp-intervall kann durch Zusätze verwandter Stoffe erheblich vergrößert werden.

1) Berl. Ber. **40**. 4770.
2) Ib. **40**. 4775.
3) Physik. Z. **8**. 42; cf. dazu K. Fuchs, ebenda, S. 417.
4) Ib. **8**. 799.

Digitized by Google

Ein bestimmter Übergangspunkt dieser labilen kristallinflüssigen Form in die stabile scheint nicht zu existieren. Da die Umwandlung ferner nicht reversibel ist, liegt wohl eine monotrope polymorphe Modifikation vor. Zur Erklärung des Unterschiedes der labilen und der stabilen Phase nimmt E. Sommerfeldt an, daß im stabilen Existenzgebiete längs jeder überhaupt mikrokopisch sichtbaren Strecke die Moleküle ungeordnet, im labilen aber ebenso wie im festen Zustande in weit größeren und mikroskopisch (unter geeigneten Umständen auch schon makroskopisch) erkennbaren Strecken einander parallel gestellt sind.

Das Auftreten des kristallinisch-flüssigen Zustandes bei org. Substanzen steht nach D. Vorländer[1] in engem Zusammenhange mit ihrer Konstitution. Vorländer ist es jetzt auch gelungen[2], org. Stoffe mit mehreren kristallinisch-flüssigen Phasen darzustellen. Maßgebend hierfür ist die Konstitution; insbesondere haben einen großen Einfluß die Alphylierung und die Acylierung der Hydroxylgruppen, die Ggw. ungesättigter Gruppen und die Parastellung einer Reihe von Radikalen am Benzolkern. Derselbe Vf. zeigt ferner[3], daß man kristallinische Fll. auch durch Mischen von Substanzen herstellen kann, die im reinen Zustande nicht kristallinisch-flüssig auftreten, wie z. B. Anisäure und α-Anisalpropionsäure. Mit der Bildung von Emulsionen hat die Entstehung der kristallinischen Fll. durch Mischung keine Ähnlichkeit. Vorländer[4] weist darauf hin, daß eine möglichst lineare Struktur neben anderen Faktoren dem Auftreten der kristallinisch-flüssigen Phase sehr günstig zu sein scheint. Diese Anschauung trifft mit den Gedanken O. Lehmanns[5] zusammen, der die Moleküle der kristallinischen Fll. mit Drahtstückchen oder Blättchen vergleicht, die sich beim Schütteln alle in Parallelrichtung stellen, während die Moleküle der amorphen isotropen Fll. kugelförmig sind. Nach Vorländer wird die Anisotropie des Moleküls bis zu einem gewissen Grade durch die Strukturformeln der kristallinisch-flüssigen Substanzen veranschaulicht.

Auf Grund des bisher vorliegenden Tatsachenmateriales glaubt Vorländer[6] die flüssigen Kristalle als optisch einachsig betrachten zu dürfen. Der Nachweis dafür im konvergenten Lichte ist ihm am Anisalaminozimtsäureester gelungen. Der Schluß des Vf., daß neben den Kristallen der anisotrop-flüssigen Substanzen auch schon ihre

---

1) Berl. Ber. **39**. 803 (1906).
2) Ib. **40**. 1415.
3) Ib. **40**. 1966.
4) Berl. Ber. **40**. 1970.
5) Ib. **40**. 4527.
6) Z. physik. Chem. **61**. 166.

Digitized by Google

Moleküle einachsig oder annähernd einachsig sein müssen, scheint dem Berichterstatter doch wohl zu weit gehend.

F. M. Jaeger[1] hat unter den Cholesterinestern Stoffe gefunden, die in drei flüssigen Phasen auftreten können. So bildet z. B. das zimtsaure Cholesterin zwei kristallinisch-flüssige und eine amorph-flüssige Phase.

O. Lehmann und später Wallerant hatten auf Grund von Beobachtungen am Ammoniumoleat angenommen, daß die optischen Eigenschaften nicht an die Verteilung im Raumgitter gebunden seien, und nur von der Natur der „Kristallpartikeln" abhängen. Hiergegen wendet sich G. Friedel[2] und führt aus, daß entgegen Wallerant das Raumgitter eines fließenden Kristalles durch Deformation nicht zerstört wird. Er nimmt an, daß die Lehmannsche „Homöotropie" nicht nur in der Wiederherstellung der parallelen Orientierung der Kristallmoleküle, sondern auch von deren Raumgitteranordnung besteht. Ein deformierter Kristall scheint sich also gar nicht von dem ursprünglichen zu unterscheiden. Die hier in Rede stehenden „fließenden" Kristalle sind demnach echte Kristalle und müssen von den Lehmannschen kristallinen Fll. scharf unterschieden werden, denen die für Kristalle charakteristischen diskontinuierlichen Vektorgrößen völlig fehlen.

Beim Übergange aus dem trübflüssigen in den isotropflüssigen Zustand haben Eichwald und Schenck sowie Bühner sprungweise Änderungen der inneren Reibung und der Dichte beobachtet. Da sie bei zwei binären Gemischen oberhalb und unterhalb des Klärungspunktes ähnliche sprungweise Änderungen der inneren Reibung in der Nähe des Klärungspunktes nicht auffanden, traten sie der Tammannschen Emulsionstheorie der kristallinischen Fll. entgegen. E. Bose[3] zeigt nun aber, daß diese sprungweisen Änderungen der Viskosität und der Dichte beim Übergang der kristallinischen Fll. in isotrope Fll. keinesfalls als Beweise gegen die Richtigkeit der Emulsionstheorie ins Feld geführt werden können. Was insbesondere den Effekt des Überganges von der homogenen Fl. zur Emulsion auf die Ausflußzeit durch Kapillaren anbetrifft, so kann derselbe in zwei Anteile zerlegt werden, deren einer dem Einfluß der suspendierten Tröpfchen Rechnung trägt, während der andere der veränderten Zus. des Trägers der suspendierten Phase zu verdanken ist. Der Einfluß der suspendierten Tröpfchen ist praktisch und theoretisch außer-

1) Chem. News **96**. 100.
2) Bull. soc. franç. minéral. **30**. 69.
3) Physik. Z. **8**. 347; Z. f. Elektroch. **13**. 449.

Digitized by Google

ordentlich schwierig zu erkennen. Hierbei fällt die Größe der Emulsionsteilchen ins Gewicht und es scheint, daß mit dem Alter der Emulsion die Größe der suspendierten Tröpfchen und die Ausflußzeit der Emulsion zunimmt. Andererseits beeinflussen sehr kleine suspendierte Teilchen die Ausflußzeit des suspendierenden Mediums nur in sehr geringem Maße. Demnach wird, wenn die Reibung mit der Zus. des Gemisches stark variiert, die Änderung der Ausflußzeit bei der Emulsionsbildung wesentlich nur der veränderten Zus. des suspendierenden Mediums zuzuschreiben sein. Zur annähernden Orientierung der bei Emulsionsbildung auftretenden Viskositätsänderungen genügt es demnach, vom Einfluß der suspendierten Phase abzusehen und die Viskositäten der einzelnen gesättigten Phasen zu verfolgen. Fig. 14 stellt die Ausflußzeiten der beiden Phasen eines nur unvollkommen mischbaren binären Systems dar. Die Kurvenstücke *abc* und *fec* entsprechen den beiden, bei derselben Temp. koexistierenden Phasen, die im kritischen Punkte *c* homogen werden. Kühlen wir also eine binäre Mischung von der kritischen Zus. ab, so werden die Ausflußzeiten bei den versch. Tempp. durch die Linie *dc* dargestellt. Im Punkte *c* tritt Entmischung auf und je nach dem Mengenverhältnis der beiden Phasen beobachten wir nur die Ausflußzeiten *cef* der dünnflüssigen oder *cba* der zähflüssigen Phase. Charakteristisch ist der Knick bei *c*, der auch auftritt, wenn wir eine homogene Mischung beliebiger Zus. bis zur Entmischung abkühlen, z. B. längs *g*—*h*, wo dann im Punkte *h* eine Unstetigkeit beobachtet wird. Die von Eichwald usw. beobachteten Kurven entsprechen dem Stücke *fehg*. Je nach der Form der Lsl-kurven der beiden Fll. nehmen auch die Kurven für die Ausflußzeiten versch. typische Formen an. Damit ist also gezeigt, daß derartige sprungweise Änderungen der Ausflußzeiten, wie sie bei den kristallinischen Fll. beobachtet worden sind, auch bei der Emulsionierung von binären Fl-mischungen möglich

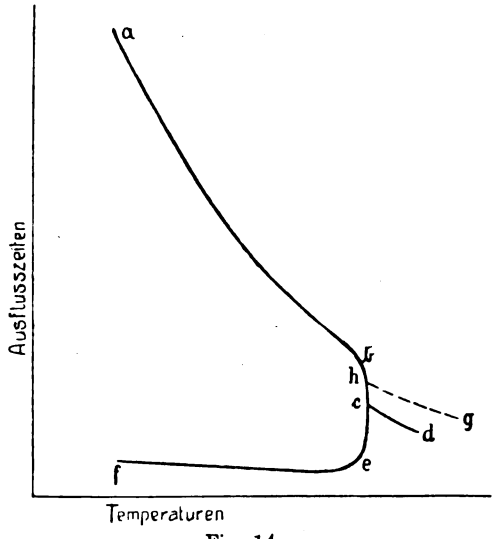


Fig. 14.

Digitized by Google

sind. Ganz analog läßt sich auch zeigen, daß die unstetigen Dichteänderungen beim Übergang von homogenen Fll. zu trüben Fll. mit den oben gemachten Annahmen zu erklären sind und keinen Beweis gegen die Richtigkeit der Emulsionstheorie bilden.

An anderer Stelle bringt E. Bose[1] noch versch. Erscheinungen und Gesichtspunkte, die teils für, teils gegen die Emulsionsnatur der kristallinischen Fll. sprechen und auf die hier nur hingewiesen sei.

Auch L. Puccianti[2] hat Messungen der inneren Reibung von kristallinischen Fll. vorgenommen und ebenso wie R. Schenck eine sprungweise Änderung beim Übergang der isotropen Phase in die anisotrope beobachtet. Vf. weist darauf hin, daß man diese Erscheinung nicht zur Entscheidung zwischen den versch. Theorien heranziehen könne, wie auch E. Bose dargelegt hat.

Das Verhalten der Schmelz- und der Klärungskurven einiger Gemische von flüssigen Kristallen haben A. Bogojawlensky und N. Winogradow[3] untersucht. p-Azoxyphenetol und p-Azophenetol sind isomorph. Während bei p-Azoxyphenetol der Klärungspunkt 167,5° höher liegt als der Schmelzpunkt 136,9°, ist dies beim p-Azophenetol umgekehrt, so daß die kristallinisch-flüssige Phase im letzteren Falle labil in bezug auf die amorph-flüssige ist. Die Schmelz- und die Klärungskurve der Gemische beider Stoffe sind gerade Linien, die sich bei 80 % p-Azoxyphenetol schneiden. p-Azoxyanisol und p-Azoanisol bilden miteinander keine Mischkristalle. Ihre Schmelzkurven zeigen einen eutektischen Punkt. Beim Azoanisol liegt das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase unterhalb des der amorph-flüssigen, so daß auch hier die flüssigen Kristalle als labil zu betrachten sind. Bei Gemischen von p-Azoanisol und p-Azophenetol wurde ebenfalls ein eutektischer Punkt festgestellt. Die Klärungskurve des Azophenetols verläuft völlig unterhalb der Erstarrungskurve. Die Vff. glauben durch ihre Beobachtung labiler flüssiger Kristalle viele der neueren Versuche von Vorländer und von Lehmann erklären zu können.

Ein ähnliches Problem haben L. Rotinianz und T. Rotarski[4] behandelt, indem sie die Schmelz- und die Klärungskurve der Gemische von Azoxyanisol und Azoxyphenetol festlegten. Die Klärungskurve verläuft geradlinig. Auch scheint bei diesem Übergange keine

1) Physik. Z. 8. 513.

2) Rend. R. Accad. Lincei **16.** 754.

3) Z. physik. Chem. **60.** 433.

4) J. Russ. Physic. Chem. Ges. **38.** 782 (1906). Ref. nach Chem. Centr. **1907.** I, 468.

Digitized by Google

oder eine unmeßbar kleine Wärmetönung aufzutreten. Die Schmelzkurve zeigt einen eutektischen Punkt. Die Vff. schließen daraus, daß das Anisolazoxyphenetol kein chem. Individuum ist, sondern im flüssig-kristallinischen Zustande eine Emulsion darstellt, wie es Rotarski früher schon vom p-Azoxyphenetol behauptet hat.

Zum Schluß sei auf ein mit vielen farbigen Tafeln ausgestattetes Buch „Die scheinbar lebenden Kristalle" hingewiesen, in dem O. Lehmann die Herren Müller und Schulze auf einer Naturforscherversammlung zu seinen Ansichten über die kristallinischen Fll. zu bekehren versucht.

Kritischer Zustand. — In der Nähe der kritischen Temp. zeigen gewisse, angeblich reine Stoffe Unregelmäßigkeiten in ihrem Verhalten, zu deren Erklärung versch. Theorien aufgestellt worden sind. Die einfacheren Theorien von Andrews und van der Waals tragen diesen Erscheinungen keine Rechnung, die einen Einfluß der Zeit auf die Herst. des Gleichgewichtes wahrscheinlich machen. J. Traube nimmt zur Erklärung an, daß die Stoffe versch. Aggregate enthalten, die er als „liquidogene" und „gasogene" Molekeln unterscheidet und die miteinander im Gleichgewichte stehen. Bei jeder Änderung der äußeren Bedingungen braucht die Einstellung des neuen Gleichgewichtes eine gewisse Zeit. P. de Heen zeigt weiter, daß die Konz. dieser Komplexe in den beiden Phasen nicht nur eine Funktion der Temp., sondern auch der relativen Massen der beiden Phasen sein kann, d. h. eine Funktion des mittleren spez. Vol. des zu untersuchenden Systems. Diese Theorien haben nun eine Unterscheidung entstehen lassen zwischen der Temp., bei der im kritischen Punkte die Trennungsfläche der beiden Phasen flüssig-gasförmig verschwindet (Cagniard-Latoursche Temp.) und derjenigen, bei der die Stoffdichten in den versch. Teilen des Systems gleich werden; diese nennt man, z. B. im Fall der Gemische, die kritische Temp. Daß die erste Temp. eine Funktion der relativen Massen der im Augenblicke des Verschwindens der Trennungsfläche koexistierenden Phasen ist, das ist die erste Konsequenz der de Heenschen Theorie, und daß die Ergebnisse merklich durch die Zeit beeinflußt werden, ergibt sich aus den J. Traubeschen Ansichten.

M. W. Travers und Fr. L. Usher[1] haben nun Versuche in dieser Richtung angestellt, können aber diese Schlüsse in keiner Weise bestätigen. Die zweite Schlußfolgerung, daß die Dichten in

1) Z. physik. Chem. **57**. 365 (1906).

Digitized by Google

den versch. Teilen des Systems nach dem Verschwinden der Trennungsfläche versch. sind, wie auch Teichner[1] gefunden hat, diese Konsequenz haben die Vff. leider nicht nachgeprüft. J. Traube[2] hält indessen die Versuche der beiden vorläufig noch nicht für beweiskräftig genug, um zwischen den versch. Theorien entscheiden zu können. Ihm erscheint die Hypothese von Bakker[3] am bestechendsten, nach der die Oberflächenschicht, welche unterhalb der kritischen Temp. eine Dicke von nur mol. Durchmesser hat, oberhalb derselben eine sehr beträchtliche Ausdehnung erfährt. Es ergibt sich so eine Übergangsschicht, in der unendlich viele Phasen miteinander im Gleichgewichte wären (?).

De Heen und Teichner hatten beobachtet, daß ein Stoff oberhalb des kritischen Punktes versch. Dichten haben könne. H. Kamerlingh Onnes und G. H. Fabius[4] haben diese Versuche nachgeprüft und gefunden, daß die Dichteunterschiede um so kleiner werden, je besser für das Temp- und Druckgleichgewicht gesorgt wird. Bei Anbringung einer Temp-korrektion sind die Unterschiede der Dichten so gering, daß man sie einer minimalen Verunreinigung zuschreiben muß. Auch bei Wiederholung der Teichnerschen Versuche wurden die Dichteunterschiede bei sorgfältigem Arbeiten immer geringer. Die kritische Temp. der CO_2 wurde zu 30,985° festgestellt.

Die bisherigen Untersuchungen der kritischen Erscheinungen, welche in Lsgg. schwerflüchtiger Stoffe in leichtflüchtigen Lsg-mitteln auftreten, haben das allgemeine Ergebnis gehabt, daß diese Art der Lsgg. sich vollständig dem für die Verdampfung binärer Gemische allgemein gültigen Schema unterordnet. So tritt in den Lsgg. oberhalb der kritischen Temp. stets eine retrograde Kondensation erster Art auf, und zwar sowohl bei konstanter Temp., wie auch bei konstantem Druck. M. Centnerszwer und A. Kalnin[5] untersuchen den Einfluß der Konz., der Natur des gelösten Stoffes und der Natur des Lsg-mittels auf den Verlauf der Grenzkurve. Als Lsg-mittel wurde durchweg Pentan verwendet, als gelöste Stoffe dienten neun schwerflüchtige org. Stoffe. Die Vff. kommen auf Grund ihrer Versuche zu dem Schlusse, daß alle Lsgg. beliebiger schwerflüchtiger Stoffe in demselben flüchtigen Lsg-mittel eine gemeinsame kritische Kurve haben. Der kritische Druck ist für alle Lsgg. in einem und demselben Lsg-mittel eine eindeutige lineare Funktion der kritischen Temp. Bezeichnen π_0 und ϑ_0 den kritischen Druck und die kritische Temp. des

1) Ann. Phys. (4) **13**. 595 (1904).
2) Z. physik. Chem. **58**. 475.
3) Ib. **49**. 616 (1904).
4) Versl. K Akad. van Wet. **16**. 44.
5) Z. physik. Chem. **60**. 441.

Digitized by Google

reinen Lsg-mittels, π und ϑ den kritischen Druck und die kritische Temp. einer beliebigen Lsg., so gilt demnach folgende Beziehung: $\pi = \pi_0 + A(\vartheta - \vartheta_0)$, wo die Konst. A unabhängig ist sowohl von den Konzz. der Lsg. wie auch von der Natur des gelösten Stoffes. Beim Pentan ist $A = 0{,}33$, beim Äthyläther, der ähnliche kritische Konstt. hat, 0,35. Die mol. Erhöhung des kritischen Druckes im Pentan ist 135. Die mol. Erhöhung der kritischen Temp. im Pentan beträgt 455.

Die Erhöhung der kritischen Temp. eines Lsg-mittels durch einen schwerflüchtigen gelösten Stoff untersucht M. Centnerszwer[1] in einer anderen Arbeit, um den Einfluß des Lsg-mittels kennen zu lernen. Die Erhöhung der kritischen Temp. läßt sich durch die Formel $\Delta = \vartheta - \vartheta_0 = K\frac{s}{M \cdot L}$ ausdrücken, analog der Gleichung für die Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, wenn 1 g Substanz vom Mol-gewicht M in L Gramm Lsg-mittel enthalten sind. Nach van't Hoff[2] ist die Konst. K definiert durch $\frac{K}{M \cdot T_1} = 3$, wo T_1 die kritische Temp. des Lsg-mittels ist. van Laar[3] hat später eine genauere Ableitung der Formel für die Erhöhung der kritischen Temp. gegeben, wobei er zeigte, daß der Wert der van't Hoffschen Konstt. sowohl von dem Verhältnis der kritischen Drucke, wie auch vom Verhältnis der kritischen Tempp. der gelösten Substanz und des Lsg-mittels abhängt. M. Centnerszwer untersucht nun den Einfluß des Lsg-mittels auf die Erhöhung der kritischen Temp. der Lsgg. Dabei ergab sich, daß die „relative mol. Erhöhung der kritischen Temp." nur annäherungsweise der Forderung der Konst. entspricht, im übrigen aber sowohl durch die Natur des Lsg-mittels wie auch durch die Natur des gelösten Stoffes bedingt wird, und daß diese Größe um so kleiner wird, je näher die kritischen Tempp. der beiden Bestandteile aneinander rücken.

J. E. Mills[4] leitet aus seiner Theorie der Mol-attraktion für die kritische Temp. die Formel $\frac{\mu \cdot m\sqrt{d}}{T} = C = \text{konstant}$ ab, wo μ gleich dem bereits erwähnten[5] Millschen Ausdruck $\frac{L - E}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}}$, d die Dichte der Fl. und T die kritische Temp. ist. Eine Reihe untersuchter Ester lieferte für C den Wert 11,10 in guter Übereinstimmung mit dem früher berechneten.

1) Z. physik. Chem. **61**. 356.
2) Chem. Weekbl. **1**. 93 (1903).
3) Ib. **2**. 223 (1905).
4) J. Physic. Chem. **11**. 594.
5) Dieses Jahrb. **14**. 29.

Digitized by Google

Zwischen der kritischen Verdampfungstemp., bei der die flüssige und die gasförmige Phase einer Komponenten eins werden, und der kritischen Lsg-temp., bei der die beiden Schichten zweier nur unvollkommen mischbarer Fll. eins werden, besteht eine außerordentlich große Analogie. Ebenso wie die kritische Verdampfungstemp. durch Zusatz eines zweiten Stoffes nach bestimmten Gesetzen[1] verschoben wird, muß dies auch bei der kritischen Lsg-temp. durch Zusatz einer dritten Komponente geschehen. Dieses Verhalten der kritischen Lsg-temp. von ternären Gemengen hat J. Timmermans[2] untersucht. Nach seinen Versuchen und theoretischen Überlegungen folgt die kritische Lsg-temp. zweier Fll. bei dem Zusatz von nur in der einen Fl. lsl. festen Körpern Gesetzen, welche den von van't Hoff und Centnerszwer für die kritische Verdampfungstemp. entdeckten Gesetzen vollkommen analog sind. Wenn der dritte Stoff in den beiden Fll. lsl. ist, so erhöht er ihre gegenseitige Lsl. Die Anwendung dieses Prinzips auf wenig lsl. Fll. ermöglicht es häufig, ihren kritischen Punkt bei gewöhnlicher Temp. zu erreichen. Wendet man diese Gesetze auf mischbare Fll. an, so folgt daraus die Existenz einer neg. Sättigungskurve. Diese Theorie kann zur Erklärung anderer anomaler Eigenschaften von Fl-gemischen dienen. Bei der näheren Verfolgung der Ähnlichkeit zwischen der kritischen Verdampfungs- und der kritischen Lsg-temp. findet man bei der letzteren namentlich die retrograde Entmischung und Erstarrung. Durch Versuche konnte gezeigt werden, daß der vollkommene Parallelismus zwischen den kritischen Verdampfungs- und Lsg-erscheinungen nicht die Folge eines willkürlichen Vergleiches, sondern einer wirklichen Kontinuität ist. Die kritische Trübung ist das beste Mittel, um die Lage des kritischen Punktes zu finden. Alle angegebenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich in gleicher Weise auf die untere Lsgs-temp. anwenden, obwohl diese kein direktes Analogon bei den Verdampfungserscheinungen haben.

Derselbe Vf. bringt[3] auch eine klare und eingehende Zusammenfassung der kritischen Zustände in fest-flüssigen und in flüssig-flüssigen Systemen und zum Schluß eine vollständige Sammlung aller bisher untersuchten kritischen Lsg-punkte von Fl-paaren.

V. Rothmund[4] und Timmermanns[5] betrachten die geschlossene Form der Lsl-kurve eines binären flüssigen Systems, die gleichzeitig also sowohl durch die obere wie auch die untere kritische

1) Chem. Weekbl. **1**. 93 (1903).
2) Z. physik. Chem. **58**. 129.
3) Bull. soc. chim. Belge **20**. 386 (1906).
4) Z. physik. Chem. **26**. 433 (1898).
5) Ib. **58**. 129.

Digitized by Google

Lsg-temp. charakterisiert wird, als die für alle Fl-paare typische Form und glauben, daß die Einteilung der Fll. in solche mit oberer oder mit unterer kritischer Lsg-temp. nur durch die Unzugänglichkeit sehr hoher oder sehr niedriger Tempp. bedingt sei. Im Gegensatz dazu nimmt Wl. Dolgolenko[1] bei binären Fl-systemen nur eine obere kritische Temp. an. Tritt auch eine untere auf, so ist dies der Ggw. eines dritten Stoffes zuzuschreiben. Eine Stütze findet diese Ansicht in dem Umstande, daß das Gesetz des geraden Durchmessers, welches ohne Ausnahme für alle Paare mit oberer kritischer Lsg-temp. gültig ist, bei solchen mit unterer kritischer Temp. unanwendbar ist. Zur Bestätigung seiner Ansicht hat Vf. Systeme aus Wasser und aus sekundärem Butylalkohol versch. Reinheit untersucht. Der se-

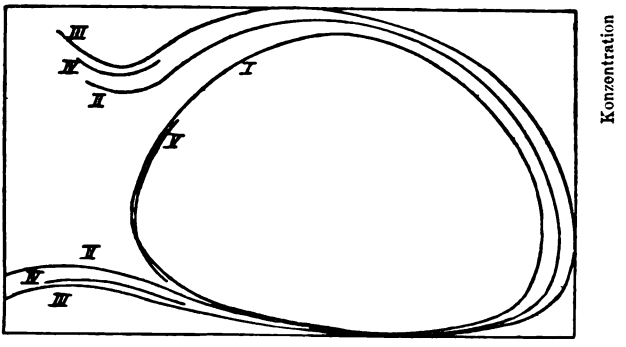


Fig. 15.

kundäre Butylalkohol wurde durch sorgfältiges Destillieren in mehrere Fraktionen zerlegt. Es zeigte sich auch wirklich, daß die Lsl-kurve um so mehr der geschlossenen Form sich näherte, je weniger rein der Alkohol war. Die geschlossene Kurve I entspricht dem unreinen Alkohol vom Siedepunkte 98,0—98,6°, Kurve III dem Siedepunkte 99,0—99,5°. Eine geringe Beimengung einer dritten Komponente, 11,57% tertiärem Butylalkohol auf 88,43% sekundärem Alkohol, bewirkte wieder Schließung der Lsl-linie, Kurve V. Kurve IV entspricht einer geringeren Verunreinigung von 10,55% tertiärem Alkohol.

Gelegentlich einer anderen Untersuchung[2] hat Wl. Smirnoff[3] auch die Lsl. der Isobuttersäure in Wasser bestimmt und den kriti-

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 841.
2) Dieses Jahrb. **14**. 82.
3) Z. physik. Chem. **58**. 667.

Digitized by Google

schen Lsg-punkt der beiden Phasen an einem sorgfältig gereinigten Material zu 23,85° gefunden, also etwas niedriger wie Rothmund mit 24,3° und Friedländer mit 25,8°. Es ergab sich ferner, daß geringe Verunreinigungen den kritischen Punkt sehr stark herabdrücken.

An dieser Stelle sei auch auf eine Veröffentlichung von P. de Heen[1] hingewiesen, die sich mit der Rolle der Verunreinigungen in der Natur befaßt. Vf. nennt eine Substanz nur dann rein, wenn sie sich aus identischen Molekülen aufbaut. Chem. unrein sind dann Substanzen, die sich aus versch. Atomen, wie *P* und *S*, zusammensetzen. Physikalisch unrein wäre dagegen z. B. ein Gemisch von weißem und rotem *P*, also ein Gemisch von Allotropen. Wären alle Substanzen rein im obigen Sinne, so würden die gewöhnlichsten physik. Vorgänge, wie z. B. das Sieden, unmöglich sein. Als kritische Temp. definiert de Heen die Temp., bei der sich der allotrope flüssige Zustand in jedem Verhältnis mit dem allotropen gasförmigen Zustande mischen kann. Diese Verallgemeinerung des Allotropiebegriffes, der sich nur auf die Zustände der Elemente beschränkt, hält Berichterstatter für völlig unzweckmäßig.

E. C. Bingham[2] hat eine größere Anzahl von meist flüssigen Stoffen paarweise unter möglichst sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in Röhrchen eingeschmolzen und auf das Auftreten von oberer und unterer kritischer Lsg-temp. hin untersucht. Die Ergebnisse sind tabellarisch niedergelegt. Das Mol-vol. scheint insofern von Einfluß auf die Mischbarkeit zu sein, als sich häufig Stoffe von großem Mol-vol. mit solchen von kleinem nicht mischen lassen. Vf. hebt den außerordentlich großen Einfluß von Verunreinigungen, besonders von Wasser, auf die Mischbarkeit hervor und wiederholt den bekannten Vorschlag, diese Erscheinung analytisch als Reinheitsprüfung zu verwenden.

In einer zweiten Abhandlung[3] bringt derselbe Vf. theoretische Betrachtungen, nach denen die Mischbarkeit von der Anziehung zwischen den kleinsten Teilchen herrühren soll. Kommt zu dieser Anziehung noch eine andere, vielleicht eine chem., so sind die Bedingungen auch für die untere kritische Temp. gegeben, so daß die Lsl-kurve dann geschlossen ist. Als Maß für die Anziehungskraft der Molekeln im kritischen Punkte betrachtet Vf. den kritischen Druck. Sie soll außerdem umgekehrt proportional dem Mol-vol. sein. Das Produkt aus kritischem Druck und Mol-vol. muß demnach konstant sein, was auch für eine Anzahl Stoffe angenähert zutrifft. Ferner

---

1) Bull. de Belge **1907**. 859. 2) Am. Chem. J. **37**. 549. 3) Ib. **38**. 91.

Digitized by Google

ist das Produkt aus der van der Waalsschen Konst. b und dem kritischen Drucke häufig angenähert konstant.

Gasgleichgewichte.

Das Gleichgewicht des Ammoniaks mit seinen Elementen hat infolge seines theoretischen und möglicherweise auch praktischen Interesses wiederum eingehende Bearbeitung erfahren. Auf der Jahresversammlung der Bunsengesellschaft[1] hat W. Nernst die Ergebnisse der Versuche von F. Jost über das NH_3-Gleichgewicht vorgetragen. Veranlassung zur Wiederaufnahme der Versuche gab ihm die große Differenz zwischen den Versuchen Haber-van Oordts[2] und den Rechnungen, die er auf Grund seines Wärmetheorems ausgeführt hatte. Nernst konstruierte für diese Versuche einen kleinen elektrischen Ofen, in welchem Gase bei starkem Druck und genau definierten Tempp. zur Rk. gebracht werden können. Durch die Druckerhöhung wird die geringe Ausbeute und auch die Bildungs-gschw. des Ammoniaks erhöht. „Die analytische Bestimmung des im Ofen aus den Elementen gebildeten Ammoniaks geschah durch Titration, indem in einem Rohr 5 bis 10 ccm 0,01 n. H_2SO_4 mit Methylorange als Indikator hinter den Ofen geschaltet wurden; das aus diesem Ofen austretende Gas wurde in einem Meßzylinder aufgefangen und hieran diejenige Gasmenge abgelesen, die den Farbenumschlag gerade bewirkt hatte. Die Zus. des austretenden Gases wurde von Zeit zu Zeit analysiert. Als Katalysator wurde Platinfolie benutzt. Der ganze Ofen befand sich in einem großen Wasserbad.“ In folgender Tabelle sind neben den Tempp. in gewöhnlicher und in absoluter Zählung t und T die Werte von $\sqrt{K}$ und x verzeichnet, wo x den Parialdruck des gebildeten NH_3 bedeutet. Der Druck, bei dem das Gleichgewicht sich einstellte, wurde an einem geeichten Manometer der Bombe abgelesen, aus welcher das Gemisch von N_2 und H_2 entnommen wurde Er betrug 50 bis 70 Atmm.

t	T	$\sqrt{K}$	$100\,x$ beob.	$100\,x$ berechn.
685	958	1830	0,0178	0,0196
809	1082	3783	0,0087	0,0082
836	1109	4460	0,0072	0,00702
876	1149	5900	0,0055	0,00561
920	1193	7560	0,0043	0,00448
1000	1273	10200	0,0032	0,00308
1040	1313	12170	0,0026	0,00261

1) Z. f. Elektroch. **13**. 521. 2) Z. anorg. Chem. **44**. 341.

Digitized by Google

Um dem Einwand zu begegnen, daß die x-Werte von einer Abweichung der komprimierten Gase von den Gasgesetzen beeinflußt werden könnten, wurden noch einige Versuche bei 12 bis 15 Atm. ausgeführt, die bei $T = 1188^0$ den Wert $100\,x = 0{,}0046$ ergaben, während sich nach der Formel $\lg K = -\frac{6130}{T} + 12{,}86$ in Verb. mit $K = \frac{[H_2]^3 \cdot [N_2]}{[NH_3]^2} = \frac{(0{,}75)^3\,(0{,}25)}{x^2}$ der Wert $100\,x = 0{,}0048$ berechnet. Zu dieser Formel gelangt Nernst auf Grund des zweiten Wärmesatzes und der Annahme, daß die Rk-wärme Q sich nur unmerklich mit der Temp. ändert. Es ergibt sich $Q = 28020$ pro 2 NH_3, während J. Thomsen 24000 angibt. Dann ist $\lg x = +\frac{3065}{T} - 6{,}918$. Für $x = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ berechnet sich $T = 1023$, also in weit besserer Übereinstimmung mit dem von Nernst früher auf Grund seines Wärmetheorems theoretisch gefundenen Werte 893, als mit dem Haberschen Werte 1293.

An diesen Vortrag schloß sich eine interessante Diskussion, in welcher zuerst der andere Bearbeiter des Ammoniakgleichgewichtes, Fr. Haber, das Wort aufnahm und ausführte, daß die von ihm mit van Oordt bestimmten NH_3-Mengen innerhalb gewisser Grenzen schwankten und daß sie auf Grund nicht zutreffender Erwägungen die oberen Werte als Gleichgewichtswerte angenommen hätten. Neue Versuche mit Le Rossignol hätten aber die untere Grenze der damals beobachteten Werte als die richtigen Gleichgewichtswerte bestätigt. Damit rücken die Haberschen und die Nernstschen Zahlen erheblich näher zusammen, und das Gleichgewicht liegt weit mehr zu ungunsten des Ammoniaks, als man vorher wohl angenommen hatte. An der Diskussion beteiligten sich außer Fr. Haber noch W. Nernst und Le Blanc.

Die Wiederholung der Versuche über die Lage des NH_3-Gleichgewichtes ist von Fr. Haber und R. Le Rossignol[1] mit vermehrter Sorgfalt durchgeführt worden und führte zur Aufstellung der Gleichgewichtsgleichung

$$\lg \frac{P_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} = \frac{12000}{4{,}571 \cdot T} - 1{,}75 \lg T + 0{,}000651 \cdot T - 1{,}3.$$

Dem NH_3 kommt bei konstantem Drucke eine mittlere spez. Wärme von $9{,}5 + 0{,}004175\,T$ zu. Die Lage des Gleichgewichtes wird aber mit fallender Temp. nicht ganz so stark verschoben, als es nach den früheren Versuchen derselben Vff. den Anschein hatte.

1) Berl. Ber. **40**. 2144.

Digitized by Google

Die experimentelle Ermittlung des Methangleichgewichtes $C + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_4$ von beiden Seiten her haben M. Mayer und V. Altmayer[1] mit Nickel- oder Kobalttonscherben als Katalysator nach der Strömungsmethode unternommen. Zur Berechnung des Gleichgewichtes entw. sie in üblicher Weise die Gleichung $R \cdot T \cdot \Sigma\nu' \ln p' = Q_0 - \delta_p' \cdot T \cdot \ln T - \delta'' T^2 - {}^1/_2\,\delta''' T^3 + T \cdot \text{konst.}$ Die Bildungswärme des Methans beim absoluten Nullpunkte ergibt sich aus der Bildungswärme bei 18° zu $Q = 20500$ cal. und aus den spez. Wärmen des C, H_2 und CH_4 zu $Q_0 = 18507$, so daß die Gleichgewichtsgleichung die Form annimmt:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}} = 18507 - 5{,}9934\, T \cdot \ln T - 0{,}002936\, T^2 + T \cdot \text{konst.}$$

Aus ihren experimentellen Ergebnissen berechnen sie die thermodynamisch unbestimmte Konst. zwischen 475° C. und 625° C. in guter Übereinstimmung zu 21,6. Durch Einsetzen dieser Konst. in die Gleichgewichtsgleichung läßt sich das Verhältnis von H_2 und CH_4 in Ggw. von C bei beliebigen Tempp. berechnen. Das Ergebnis ist durch Fig. 16 ausgedrückt.

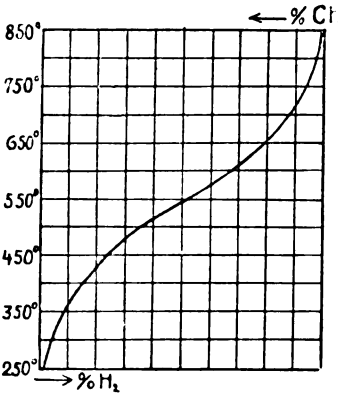


Fig. 16.

Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme haben M. Le Blanc und W. Nüranen[2] im Anschluß an die Untersuchungen über die Oxydation des N_2 in der Hochspannungsflamme untersucht. Für die Versuche wurde Wechselstrom mit 50 Perioden pro Sekunde von 120 Volt auf 4000 Volt transformiert. Um Schwankungen im Lichtbogen zu vermeiden, wurde der größte Teil dieser Spannung im Hochspannungskreis durch Ballastwidd. und im Niederspannungskreis durch regulierbare Lampenwidd. vernichtet. Die Flamme wurde in einer Glaskugel von ungefähr 3 l Inhalt zwischen zwei Nernstkörpern erzeugt. Es ist nun zweifellos, daß das Massenwirkungsgesetz bei der Stickstoffverbrennung bei konstanter Temp. gilt. Eine andere Frage ist, ob es auch Anwendung findet, wenn wir uns einer elektrischen Flamme bedienen, d. h. einer Vorrichtung, innerhalb deren ein Temp-gefälle vorhanden ist. Das bei der Verbrennung entstandene NO wurde zuerst durch Schwefelsäure, später

1) Berl. Ber. **40**. 2134.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 292.

Digitized by Google

durch die geeignetere Kalilauge[1] absorbiert. Das zu verbrennende Gasgemisch wurde auf seinen Sauerstoffgehalt analysiert. Es wurde dann mit Hilfe der Analysenergebnisse die Konstanz der Ausdrücke $K = \frac{[NO]^2}{[N_2]\cdot[O_2]}$ und $\sqrt{K} = \sqrt{\frac{[NO]^2}{[N_2]\cdot[O_2]}}$ geprüft und genügend konstant gefunden. Es läßt sich also das Massenwirkungsgesetz auch auf die Vorgänge bei konstantem elektrischen Lichtbogen, d. h. bei konstantem Temp-gefälle anwenden. Dieses Versuchsergebnis versuchen die Vff. sehr anschaulich darzustellen und plausibel zu machen. Sie nehmen zu diesem Zwecke das Temp-gefälle als konstant an und betrachten die Verschiebung einer kleinen Gasmenge von einem Punkte höchster Temp. *A* zu einem andern *D*, bei dessen Temp. praktisch keine Verschiebung der Rk. mehr erfolgt. Auf dem Wege *AD* sind zwei Strecken zu unterscheiden. Auf *AB* ist in jedem Punkte die den Bedingungen entsprechende Gleichgewichtslage vorhanden. Wenn aber das Gas den Punkt *B* überschreitet, so haben wir es auf *BD* nicht mehr mit einem Gleichgewichte zu tun, sondern mit Konzz. an NO, welche zu hoch sind. „Wenn wir das Temp-gefälle als konstant annehmen und ferner annehmen, daß wir es mit einer monomol. Rk. zu tun haben ($NO \rightleftarrows N + O$), so können wir erwarten, daß die auf dem Wege *BD* zersetzten Mengen Stickoxyd proportional den im Punkte *B* vorhandenen Anfangskonzz. (z. B. $[NO]_1$ und $[NO]_2$) sind, und demgemäß die nach Erreichung von *D* noch vorhandenen Mengen $[NO]_1'$ bezw. $[NO]_2'$ sich ebenfalls wie die ursprünglichen Konzz. verhalten werden: $[NO]_1 - [NO]_1' = K[NO]_1 - \frac{K'}{K_1}[NO]_1 = [NO]_1 K - K_2 = [NO]_1 K_3$, wo $\frac{[NO]_1}{K_1}$ an Stelle von $[N]_1\cdot[O]_1$ gesetzt ist; K_1 bedeutet die Gleichgewichtskonst. beim Punkte *B*. Die bei *D* noch unzersetzte Menge Stickoxyd ist dann $= [NO]_1 - [NO_1]\cdot K_3 = [NO]_1(1 - K_3)$. Für die Anfangskonz. $[NO]_2$ ergibt sich analog die noch unzersetzte Menge Stickoxyd bei $D = [NO]_2(1 - K_3)$, so daß das gegenseitige Verhältnis gleich dem der ursprünglichen Konz. ist und demgemäß unter Vernachlässigung der Änderung der Stickstoff- und Sauerstoffkonzz. die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes eine Konst. ergeben muß.“ Es war hierbei die Annahme gemacht worden, daß die Zers. des NO monomol. erfolgt. Bei Annahme einer bimol. Zers. können die Vff. nicht erkennen, wie eine Konst. erhalten werden kann. Sie schließen daraus, daß die Rk. bei Tempp. über 3000° monomol. verläuft. Es scheint also eine Aufspaltung in N- und O-Atome stattzufinden.

1) Z. f. Elektroch. **12**. 541 (1906).

Digitized by Google

Im Anschluß an diese Arbeit bringen auch F. Ruß und A. Grau[1] einen Beitrag zur Gültigkeit der Massenwirkungsgesetze bei der N_2-Verbrennung in der Hochspannungsflamme. Sie weisen eingangs darauf hin, daß die Vff. bei früheren Versuchen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei den untersuchten Fällen durchaus nicht in Frage gezogen haben, wie Le Blanc mißverständlicherweise angenommen hat. Sie zeigen sodann, daß die Prüfung des Massenwirkungsgesetzes nicht in der Weise erfolgen darf, daß bei wechselnder Gaszus. Bögen gleicher Stromstärke verglichen werden. Es muß vielmehr die Stickoxydkonz. in Bögen gleichen Wattverbrauches, die wenigstens annähernd gleichen Tempp. entsprechen dürften, ermittelt werden. Von diesem Gesichtspunkte aus führen sie ihre Versuche an einem 5 cm langen feststehenden Flammenbogen durch. Zwei Stromspannungskurven zeigten, daß bei gleicher Stromstärke und bei auch sonst nahezu gleichen Bedingungen der in dem hälftigen Gemisch brennende Flammenbogen innerhalb der untersuchten Stromgrenzen einen um etwa 300 Volt, d. i. 12,4 bis 17,5 % höheren Spannungsverbrauch aufweist als in Luft. Ebenso weist ein solcher brennender Flammenbogen einen größeren Wattverbrauch auf als ein solcher in Luft bei gleicher Stromstärke. Die Stickoxydkonz. ist ferner von der Strömungsgschw. der Gase abhängig und zwar werden mit steigender Strömungsgeschw. in Bögen größeren Wattverbrauches höhere Stickoxydkonzz. erzielt als in solchen niederen Wattverbrauches. Diese Erscheinung dürfte auf eine Abkühlung des Bogens durch die rasch einströmende Luft zurückzuführen sein, die bei Bögen geringeren Energieverbrauches größer ist als bei solchen höheren Verbrauches. Die Vff. berechnen aus ihren Versuchen ferner die Konst. $k = \frac{[N_2]^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}}{[NO]}$ und finden genügende Konst., so daß also auch aus ihren Versuchen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes hervorgeht. Zum Schluß zeigen die Vff., daß Druckänderungen das Stickoxydgleichgewicht im Flammenbogen nicht beeinflussen, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt.

Das Gleichgewicht $2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows O_2 + 4\,HCl$, welches für den Deaconprozeß von Bedeutung ist, hat K. V. v. Falckenstein[2] untersucht, und zwar hat er die Nernstsche Durchströmungsmethode angewendet. Für Tempp. unterhalb 500° wurde als geeigneter Katalysator $CuCl_2$ benutzt. Für höhere Tempp., 600° bis 670°, erwies sich die Benutzung von $PtCl_4$ als geeignet. Von 900° an läßt sich das

1) Z. f. Elektroch. **13**. 572. 2) Z. physik. Chem. **59**. 313.

Digitized by Google

Gleichgewicht wahrscheinlich auch ohne Katalysator erreichen. Das Gasgemisch $O_2 + HCl$ wurde mittels Durchleiten elektrolytisch gewonnenen Sauerstoffes durch eine konz. Salzsäure dargestellt, das andere Gasgemisch $Cl_2 + H_2O$ mittels Durchleiten elektrolytisch gewonnenen Chlors durch Wasser. Nachdem das Gasgemisch den Rkraum von bestimmter Temp. passiert hatte und abgekühlt war, wurde es in geeigneter Weise analysiert. Aus den Analysenwerten des Gasgemisches ergibt sich dann die Gleichgewichtskonst. $K = \frac{[Cl_2]^2 \cdot [H_2O]^2}{[O_2] \cdot [HCl]^4}$. Vf. ermittelt nun aus seinen zahlreichen Versuchen die K-Werte für versch. Bedingungen und sucht das Gleichgewicht des Deaconprozesses aus dem Chlorwasserstoff- und dem Wassergleichgewicht zu berechnen. Aus $2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$ und $4\,HCl \rightleftarrows 2\,H_2 + 2\,Cl_2$ ergibt sich nämlich durch Subtraktion $2\,H_2O + Cl_2 \rightleftarrows 4\,HCl + O_2$. Nun hat Nernst in seiner Arbeit über die Berechnung chem. Gleichgewichte aus thermischen Messungen für das Wasserdampfgleichgewicht folgende Formel:

$$\lg \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{25050}{T} - 1{,}75 \lg T - 0{,}00013\,T - 1{,}4$$

und für das Chlorknallgasgleichgewicht die Formel

$$\lg \frac{[Cl_2]^2 [H_2]^2}{[HCl]^4} = -\frac{88000}{4{,}571\,T} - 1{,}6$$

aufgestellt. Durch Subtraktion ergibt sich für das Deacongleichgewicht

$$\lg \frac{[H_2O]^2 \cdot [Cl_2]^2}{[O_2] \cdot [HCl]^4} = \frac{5790}{T} - 1{,}75 \lg T - 0{,}00013\,T - 1{,}4.$$

Die hiernach berechneten Tempp. und Wärmetönungen stimmen mit den Versuchsergebnissen befriedigend überein, weichen aber von den Resultaten von Lewis[1] ab. Vf. stellt daher unter Berücksichtigung seiner eigenen Versuche, der EMK der Chlorknallgaskette bei Zimmertemp., der Diss. der Salzsäure und der Diss. des Wasserdampfes bei Tempp. über 1400° für das Gleichgewicht des Deaconprozesses folgende Formel auf:

$$\lg K = \lg \frac{[H_2O]^2 \cdot [Cl_2]^2}{[O_2] \cdot [HCl]^4} = \frac{5750}{T} - 2{,}136 \lg T - 0{,}000857\,T + 0{,}683 \cdot 10^{-7} T^2 + 0{,}296,$$

worin die eingeklammerten Symbole die Partialdrucke der entsprechenden Gase und Dämpfe bedeuten. Die nach dieser Formel berechneten Werte von T und K stimmen mit den Versuchsergebnissen von Lunge und Marmier[2], von G. N. Lewis und vom Vf. befriedigend überein.

1) J. Am. Chem. Soc. **28**. 10. 1380 (1906).

2) Z. angew. Chem. **1897**. 105; Dissert. v. Marmier.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Quecksilberäthanolchloridgleichgewichtes benutzt J. Sand[1], um andere wichtige Gleichgewichte org. Natur berechnen zu lehren. Aus elektromotorischen Messungen und aus der Ermittlung gewisser Lsg-gleichgewichte läßt sich die Änderung der freien Energie der Rkk.: $C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$; $C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$; $C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2$ bestimmen, so daß man an Stelle des qualitativen Begriffes „Stärke der Doppelbindung" den quantitativen Begriff „Freie Energie einer Doppelbindung" (etwa gegenüber H_2) setzen kann. Der Zusammenhang von Kohlenwasserstoffgleichgewichten mit Lsg-gleichgewichten geht aus folgendem hervor. Bringt man in ein Gefäß Hg, Hg_2Cl_2, reines H_2O, und darüber im Gasraum Wasserdampf, Äthylen und H_2, so wird sich bei genügendem Schütteln ein Gleichgewicht im weitesten Umfange einstellen. Es wird Gleichgewicht im Gasraum herrschen, Gleichgewicht zwischen Gaspartialdrucken und den Konzz. der Lsg., Gleichgewicht endlich zwischen den in H_2O gelösten Molekülarten und den Bodenkörpern, die in diesem Falle aus Hg_2Cl_2 und Hg bestehen. „Nun denken wir uns in dieses Gefäß, in dem also allseitiges Gleichgewicht herrscht, eine Pt-Elektrode so angebracht, daß sie zum einen Teil in den Gasraum, zum andern Teil in die Fl. eintaucht, ohne den Bodenkörper Quecksilbermetall zu berühren. Von der Pt-Elektrode führt ein Pt-Draht ins Freie, ebenso ist die untere Hg-Masse durch einen eingeschmolzenen Pt-Draht mit der Außenwelt verbunden. Die beiden Pt-Drähte bilden dann die Pole des Elementes.

Pt	C_2H_4 H_2 H_2O-Dampf $n(C_xH_yO_2)$	H_2O, H', Cl', $HgCl_2$, Hg_2'', Hg'', C_2H_5OHgCl, andere HgC-Verb.	Hg_2Cl_2 Hg	Pt
	Gasraum	Lösung	Bodenkörper."	

Bei allseitigem Gleichgewichte muß dieses Elementdie EMK = 0 haben. „Aus dieser Bedingung EMK = 0 läßt sich nun sofort die Abhängigkeit des H_2-Druckes vom C_2H_4-Drucke formulieren. Die Pt-Elektrode läßt sich nämlich auffassen als eine H_2-Elektrode, deren Potential π_1, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, sich aus den Werten von p_{H_2} und $[H']$ nach der Nernstschen Gleichung berechnen läßt. Im unteren Ende des Gefäßes hat man eine Kalomelelektrode, deren Potential π_2, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, sich aus der Spannungsdifferenz π_0 zwischen Normal-H_2-Elektrode—Normalkalomelelektrode und aus dem Werte $[Cl']$ der Lsg. ergibt. π_1 und π_2 erscheinen

1) Z. physik. Chem. **60**. 237.

Digitized by Google

somit als Funktionen der Gleichgewichtskonzz. und somit der maßgebenden statischen Konstt.; aus der Beziehung $\pi_1 = \pi_2$ und aus der Gleichung

$$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[Cl']\cdot[C_2H_5OHgCl]}{[HgCl_2]\cdot p_{C_2H_4}} = 2{,}81\cdot10^{-7}\cdot760 = 2{,}135\cdot10^{-4} = k_1$$

folgt dann das gesuchte Verhältnis $p_{C_2H_4} : p_{H_2}$ der Gleichgewichtsdrucke in seiner Abhängigkeit von den Konzz. der Lsg.“ Durch eine längere Reihe von Betrachtungen zeigt Sand, daß sich das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke im Gasraum berechnen läßt. Es ist

$$\frac{[p_{C_2H_4}]^4}{[p_{H_2}]^3} = \frac{10^{\frac{3\,\pi_0\cdot 2F}{2{,}303\cdot RT}}\cdot k_4^4\cdot k_3^4}{k_1^4\cdot k_5^4},$$

wo k_1 die Gleichgewichtskonst. des Quecksilberäthanolchloridgleichgewichtes, $k_3 = [Hg_2^{\cdot\cdot}] : [Hg^{\cdot\cdot}] = 115{,}5$, $k_4 = \frac{[Hg^{\cdot\cdot}][Cl']^2}{[HgCl_2]} = 1{,}32\cdot10^{-14}$ und $k_5 = [Hg_2^{\cdot\cdot}][Cl']^2 = 3{,}5\cdot10^{-18}$ ist. Neben Äthylen vom Druck 1 Atm. kann im Gleichgewichte Wasserstoff von nur $1{,}7\cdot10^{-22}$ Atm. existieren. Es müssen sich demnach bei gewöhnlicher Temp. H_2 und C_2H_4 weitgehend vereinigen, wie auch die Versuche von Sabatier zeigen. Auch die Gleichgewichtskonst. des Alkoholzerfalles wird auf energetische Beziehungen zwischen Hg-Verbb. zurückgeführt. Es ist

$$\frac{p_{C_2H_4}\cdot p_{H_2O}}{p_{C_2H_5OH}} = \frac{0{,}0316\cdot10^{\frac{\pi_0\cdot 2F}{2{,}302\cdot R\cdot T}}\cdot k_x\cdot k_3\cdot k_4}{k_1\cdot k_5\cdot k_6},$$

wo $k_x = \frac{[C_2H_5OHgCl]\cdot p_{H_2}}{[C_2H_6O][H^{\cdot}]\cdot[Cl']}$ und k_6 der Alkoholpartialdruck in Atm. über einer 1-mol. wässerigen Lsg. von C_2H_5OH ist. Zum Schluß berechnet Vf. noch das Gleichgewicht zwischen Äthan, Äthylen und Wasserstoff. Da zur Auswertung der abgeleiteten Formeln noch eine Reihe von Daten fehlen, betrachtet Sand seine zweifellos sehr interessanten und wichtigen Darlegungen als ein Arbeitsprogramm, das er demnächst ausführen will.

Während J. Sand hier einen möglichen experimentellen Weg zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffgleichgewichten angibt, berechnet H. v. Wartenberg[1] einige Gleichgewichte mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems. Die allgemeine Gleichung

$$C_x\cdot H_y = x\,C + \frac{y}{2}H_2 \mp q$$

lautet in der Form der Nernstschen Gleichung

1) Z. physik. Chem. **61.** 366.

Digitized by Google

$$\lg \frac{[C_x H_y]}{[H_2]^{\frac{y}{2}}} = \frac{\pm q}{4{,}57\,T} - n \cdot 1{,}75 \lg T - n \cdot 3,$$

wo n die Differenz der Molekülzahl von links nach rechts bedeutet. Der Kohlenstoff fällt als Bodenkörper heraus, und die „chem. Konstt." der Stoffe sind gleich 3 gesetzt, da die kleinen Abweichungen von diesem Werte hier nichts ausmachen. Es wird sich nun der Kohlenwasserstoff bilden, bei dem die rechte Seite der Nernstschen Gleichung am größten ist, was nicht immer bei größtem q einzutreten braucht. Es ergibt sich z. B., daß bei $T = 300^0$ Methan stabiler als Äthan und Butan ist, obwohl seine Bildungswärme beträchtlich kleiner als die der beiden anderen Kohlenwasserstoffe ist. Dies rührt von dem paralysierenden Einflusse von n her. Bei tieferen Tempp. ist somit das Methan der stabilste Zustand. Bei höheren Tempp. verschiebt sich die Sachlage, wie die Vorgänge bei der Leuchtgasfabrikation zeigen. Es ergibt sich z. B. für die Umwandlungen des Äthylens die Gleichung $\lg \frac{[C_2 H_4]}{[C_2 H_2]\,[H_2]} = \frac{9560}{T} - 1{,}75 \lg T - 2{,}6$. Bei $T = 900^0$ wird sich also ein beträchtlicher Teil des Äthylens in Azetylen verwandeln. Für die Umwandlung des Methans in Azetylen lautet die Gleichung $\lg \frac{[CH_4]^2}{[C_2 H_2]\,[H_2]^3} = \frac{20600}{T} - 3{,}5 \lg T - 4{,}2$. Für $T = 1000^0$ ist $K = 6{,}4$, so daß zwar aus Methan auch Azetylen entsteht, aber sehr viel weniger als aus Äthylen. Wartenberg diskutiert noch einige andere Gleichgewichte, deren Gleichungen folgende sind:

$$\lg \frac{[C_2 H_4]\,[H_2]}{[C_2 H_6]} = -\frac{7660}{T} + 1{,}75 \lg T + 2{,}4;$$

$$\lg \frac{[C_2 H_4]\,[H_2 O]}{[C_2 H_6 O]} = -\frac{1290}{T}\left(\text{oder } + \frac{1570}{T}\right) + 1{,}75 \lg T + 2{,}4;$$

$$\lg \frac{[C_2 H_4]}{[CH_4]} = -\frac{5960}{T}; \quad \lg \frac{[CH_4]}{[H_2]^2} = \frac{4600}{T} - 1{,}75 \lg T + 0{,}00041\,T - 1{,}6.$$

Die gemessenen Wärmetönungen und Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe sind zum Teil noch recht ungenau und häufig sich sogar widersprechend, so daß diese Gleichungen noch mehr oder weniger unsicher sind.

Die Dampfdrucke des reinen festen und flüssigen Azetylens hat D. Mc. Intosh[1] festgestellt und ist zu folgenden Werten gekommen:

1) J. Physic. Chem. **11**. 306.

Digitized by Google

— 92,5°	304 mm	— 74°	1377 mm
— 89,5°	489 „	5,5°	30,3 Atm.
— 86,1°	627 „	13,0°	36,1 „
— 83,3°	782 „	20,0°	40,8 „
— 81,2°	947 „	24,6°	46,3 „
— 77,6°	1138 „	36,5°	61,3 „

Der Schmelzpunkt des festen Azetylens liegt bei — 81,5° und 895 mm, der Sublimationspunkt bei — 83,6° und 760 mm. Die latente mol. Verdampfungswärme berechnet sich aus der Dampfdruckkurve für flüssiges C_2H_2 bei 950 mm zu $21{,}3 \cdot 10^{10}$ Erg, für festes bei 760 mm zu $21{,}5 \cdot 10^{10}$ Erg. Die latente Schmelzwärme wurde zu $3{,}8 \cdot 10^{10}$ Erg gemessen. Die spezifische Wärme des flüssigen C_2H_2 ist etwas größer als die des H_2O. Die Dichte zwischen — 60 und 80° ist $D = 0{,}613 - (80 + t)\,0{,}00234$. Die Dichte des festen Azetylens ist bei — 85° etwa 0,73. Die kritischen Daten wurden zu 36,5° und 61,6 Atm., das kritische Vol. zu 83 ccm bestimmt. Daraus ergeben sich die van der Waalschen Konstt. $a = 0{,}0880$ und $b = 0{,}00230$.

Da das flüssige C_2H_2 bei Atm-druck nach der angegebenen Formel eine Dichte von 0,618 und dementsprechend ein Mol-vol. zu 42,1 haben muß, während es sich nach den Koppschen Gesetz zu 33 berechnet, so nimmt Vf. die Konstitution $H_2C = C$ an.

Das flüssige C_2H_2 ist ein nichtleitendes und nichtdiss. Lsg-mittel, das mit Alkohol, Äther und Aceton gut kristallisierende Additionsprodukte bildet.

Das schon von Isambert studierte Gleichgewicht zwischen NH_3 und H_2S hat J. P. Magnusson[1] neu untersucht. Bei 20° ist der Dampfdruck über NH_4SH-Kristallen gleich $\pi = 355{,}1$ mm. Bringt man versch. Mengen von NH_3 und H_2S mit den Partialdrucken p_1 und p_2 zusammen, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz $p_1 \cdot p_2 = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 =$ konst. sein. Bei einer Prüfung ergaben sich aber Abweichungen, die Vf. durch Absorption vor allem des NH_3 durch die Gefäßwände erklären will. Durch Anbringung einer Korrektion konnte Konstanz von $p_1 \cdot p_2$ bis auf 1 % erzielt werden.

Um in einfacher Weise die Gleichgewichtstempp. und -drucke zwischen festen und gasförmigen Stoffen zu bestimmen, bringt D. W. Horn[2] die betreffende Substanz in ein Reagenzglas, das mit Thermometer und Gasableitungsrohr versehen ist. Es wird dann ein

1) J. Physic. Chem. **11**. 21.
2) Am. Chem. J. **37**. 619.

Digitized by Google

bestimmter Druck vorgelegt und die Erwärmungs- oder Abkühlungskurve bestimmt. Es wurden so folgende Gleichgewichte festgelegt:

Gleichgewicht	p cm	$t°$
$Cu(NO_3)_2 \cdot 5\,NH_3 \rightleftarrows Cu(NO_3)_2 \cdot 4\,NH_3 + NH_3$	76	15,2—15,32
$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O \rightleftarrows Na_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O + 5\,H_2O$	2	47,0—48,0
$2\,NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$	2	90,4—90,48
$AgCl \cdot 3\,NH_3 \rightleftarrows AgCl + 3\,NH_3$	76	19,4.

Die schon von Le Chatelier gemessenen Diss-drucke des Calciumkarbonats hat D. Zavrieff[1] neu bestimmt und folgende Werte in guter Übereinstimmung mit den Le Chatelierschen erhalten.

Temp.	Druck	Temp.	Druck
926°	1022 mm	840°	342 mm
910°	755 „	815°	230 „
892°	626 „	725°	67 „
870°	500 „		

III. Homogene Gleichgewichte und Zustand in Lösungen.

Innere Reibung. — Der Wid., den eine Kugel erleidet, die sich in einer unendlich ausgedehnten viskosen Fl. mit konstanter Gschw. bewegt, wird durch die Stokessche Formel $K = 6\pi \cdot k \cdot R \cdot a$ ausgedrückt, wo R und a den Radius und die Gschw. der Kugel und k den Koeff. der inneren Reibung ausdrückt. Läßt man die Kugel unter dem Einfluß der Erdanziehung fallen, so wird die Gschw. erst dann konstant, wenn der mit der Gschw. wachsende Wid. gleich der wirkenden Kraft geworden ist, wenn also $K = 6\pi \cdot k \cdot R \cdot a = {}^4/_3\,\pi \cdot g\,R^3(1-\sigma)$ oder der Reibungskoeff. $k = \frac{2}{9} \cdot g \cdot R^2 \frac{s-\sigma}{a}$ ist. Diese Methode der Bestimmung der inneren Reibung hat R. Ladenburg[2] angewendet, um die innere Reibung zäher Fll. bei versch. Drucken zu bestimmen. Experimente und Theorie bewiesen die Brauchbarkeit der „Methode der fallenden Kugeln“ zur Bestimmung des relativen Reibungskoeff.: die Fallzeiten gleicher Kugeln in Gefäßen gleicher Dimensionen verhalten sich wie die Viskositäten der betreffenden Fll. Der nach dieser Methode

1) C. r. **145**. 428.
2) Ann. Phys. (4) **22**. 287.

Digitized by Google

bestimmte Einfluß der Temp. und des Druckes auf die Viskosität war bei der benutzten Fl. vom Reibungskoeff. 1300 C. G. S. (Gemisch von Terpentinöl und Kolophonium) innerhalb der angewandten Druck- und Temp-grenzen sehr groß, etwa 25 % für 1° und 100 % für 100 Atm., und stieg mit abnehmender Temp. und wachsendem Drucke stark an; er war bei der verwendeten Fl. nicht durch reine Dichtigkeitsänderung zu erklären. Außerdem ließ sich zeigen, daß die Beziehungen des Poiseuilleschen Gesetzes ihre Gültigkeit bis auf 1 % selbst für eine Fl. behalten, deren Viskosität etwa 100000 mal so groß ist wie die des Wassers.

Die Frage nach der Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes für sehr zähe und plastisch-feste Stoffe hat auch H. Glaser[1] untersucht, und zwar für Terpentinöl und für Gemische aus Terpentinöl und Kolophonium. Es ergab sich, daß beim dünnflüssigen Terpentinöl die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes in erster Linie vom Röhrendurchmesser abhängt. Zu weite Röhren, über 0,08 cm Durchmesser, ergeben für den Reibungskoeff. η zu hohe Werte. Erst in zweiter Linie kommt der Einfluß der Röhrenlänge und eventuell sehr hohe Durchflußgschw. in Betracht. Bei sehr kleinen Durchmessern wurde ein Ansteigen von η beobachtet, das jedoch noch zweifelhaft ist. Bei den plastisch-festen Substanzen sind Durchströmungsgschw. und Röhrenlänge ohne Einfluß auf die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes. Ebenso konnte, im Gegensatz zu dem dünnflüssigen Terpentinöl, keine obere Grenze für den Röhrendurchmesser gefunden werden. Dagegen wurde eine untere Grenze ermittelt. Diese Grenze liegt um so höher, je zäher die Versuchssubstanz ist. Schließlich wird bei einem bestimmten Radius $\eta = \infty$.

A. Perot[2] hat versucht, aus den Ausflußzeiten des Wassers aus Kapillaren den Druck zu berechnen, unter dem die Fl. steht. Er wandte Drucke bis 300 kg an und erzielte Ergebnisse, die für technische Zwecke ausreichen.

Um Beziehungen zwischen Zähigkeit und chem. Konstitution aufzufinden, haben A. E. Dunstan, F. B. Th. Thole und J. S. Hunt[3] die Zähigkeit von Pyridinlsgg. gemessen und gefunden, daß nur die Kurve für Benzol-Pyridin kontinuierlich ist, während die Kurven für Wasser-Pyridin, Wasser-α- und β-Pikolin, Äthylalkohol-Pyridin und Äthylalkohol-2-6-Lutidin Maxima, Minima und Diskontinuitäten aufweisen.

1) Ann. Phys. (4) **22**. 694.
2) C. r. **145**. 1157.
3) J. Chem. Soc. **91**. 1728.

Digitized by Google

Im Gegensatz zu diesen Befunden konnten H. Hartley, N. G. Thomas und M. P. Appleboy[1] diese Knicke an Pyridin-Wassergemischen nicht bestätigen, während sie von A. E. Dunstan und F. B. Thole[2] bei einer Wiederholung der Versuche wiedergefunden wurden.

Bei der Festlegung der Werte der inneren Reibung für H_2SO_4-Wassergemische versch. Konz. fanden A. E. Dunstan und R. W. Wilson[3], daß ein Viskositätsmaximum bei 85 % H_2SO_4 liegt, entsprechend der Verb. $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Bei 95 % Säure liegt ein Minimum, worauf die Viskosität bei 99,924 % H_2SO_4 auf den höchsten Wert steigt.

Die Vff. stellen ferner auf Grund ihrer früheren Messungen den Satz auf, daß in homologen Reihen ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Formelgewicht besteht. Die ersten Glieder nehmen eine Ausstellung ein, die übrigen folgen der Formel $\gamma = A + B \cdot \lg \eta$, wo γ das Mol-gewicht und η der Viskositätskoeff. ist. Wenn Wasser als erstes Glied der Alkoholreihe betrachtet werden soll, so muß man ihm das Mol-gewicht $(H_2O)_3$, der Ameisensäure die Formel $(HCOOH)_2$ zuerteilen.

Um die Zunahme der Viskosität bei Wasser-Alkoholgemischen zu erklären, nehmen H. C. Jones und V. R. Veazey[4] eine Verminderung der assoziierten Molekülkomplexe, und somit eine Vermehrung der reibenden Molekeln infolge der Vermischung an. Auf analoge Weise muß man eine Abnahme der Viskosität finden, wenn sich beim Lsg-vorgange Molekeln polymerisieren, wodurch die reibende Fläche verkleinert wird. Die negative Viskosität des gelösten Rhodankaliums ist darauf zurückzuführen, daß infolge des großen Atomvol. des Kaliums die innere Reibung vermindert wird.

Eine große Anzahl von Messungen der inneren Reibung der wäss. Lsgg. von NaCl, NaBr, $NaNO_3$, KCl, KBr, KJ, KNO_3 und von Mischungen dieser Salze bringt Fr. H. Getmann[5] und stellt die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konz. graphisch dar. Die Viskosität der Lsgg. der Natriumsalze übertrifft die des reinen Wassers und steigt mit der Konz. Die Lsgg. der Kaliumsalze besitzen ein Minimum der Viskosität und sind dann häufig fluider als reines Wasser, wie man bei Jod- und Bromkalium beobachten kann. Das Minimum verstärkt sich mit fallender Temp. und verschiebt sich dabei nach der Seite der höheren Konzz. Das anomale Verhalten

1) J. Chem. Soc. **93**. 538 (1908).
2) Ib. **93**. 561 (1908).
3) Ib. **91**. 83.
4) Am. Chem. J. **37**. 405.
5) J. chim.-phys. **5**. 344.

Digitized by Google

der Kaliumsalze ist wohl auf das K-Ion zurückzuführen, welches die Viskosität verkleinert (vgl. das vorhergehende Ref.), und dem die Anionen und die nichtdiss. Molekeln entgegenwirken. Für den absteigenden Ast der Kurven scheint die Beziehung $\eta = K^{\alpha}$ zu gelten, wenn α der Diss-grad und η der Reibungskoeff. ist. Dieser absteigende Ast folgt bei den Kaliumsalzen nicht dem Exponentialgesetz von Arrhenius, im Gegensatz zu den Natriumsalzen und dem Rohrzucker.

Einen Unterschied in bezug auf die innere Reibung von optisch-aktiven Substanzen und von ihren racemischen Gemischen wollen Cl. Ranken und W. Taylor[1] aufgefunden haben, der sich hauptsächlich in den konz. Lsgg. bemerkbar macht, so daß die Racemate eine kleinere innere Reibung besitzen. Dies würde nach der Anschauung von Jones und Veazey durch die Verminderung und Vergrößerung der Molekülkomplexe in den racemischen Gemischen zu erklären sein und für die noch zweifelhafte Existenz von flüssigen Racematen sprechen.

Über den Einfluß von Suspensionen auf die Konst. der inneren Reibung ist bisher wenig bekannt. Augenscheinlich wird die Zähigkeit einer Fl. erst dann erheblich vergrößert, wenn die suspendierten Teilchen in einer solchen Anzahl auftreten, daß sie einander räumlich sehr nahe gebracht werden, wie dies z. B. bei der Schlammbildung der Fall ist. Andererseits ist es auffallend, daß die feinsten Suspensionen, wie sie in den kolloidalen Lsgg. vorliegen, auf die Konst. der inneren Reibung des Mediums einen erheblichen Einfluß ausüben. Um einigen Aufschluß über die Einwirkung von Suspensionen auf die Reibungskonst. des Wassers zu erhalten, haben K. Beck und K. Ebbinghaus[2] Suspensionen von Rizinusöl in Wasser untersucht, deren innere Reibungen sich bei 8° wie 1583 : 1 verhalten. Um die Suspensionen möglichst haltbar zu machen, wurden dem Rizinusöl ungefähr 0,3 % Cholesterin beigemischt. Das Ergebnis der Untersuchungen kann dahin zusammengefaßt werden, daß eine Suspension von Rizinusöl in Wasser bis zu einer Konz. von 10 % keine wesentliche Änderung der Konstt. der inneren Reibung zur Folge hat. Höhere Konzz. konnten wegen allzu rascher Entmischung nicht untersucht werden. Die Vff. zogen dann Emulsionen, die nach der Anleitung des Deutschen Arzneibuches hergestellt waren, in den Kreis ihrer Untersuchung. Da zur Herst. der Emulsionen außer Öl auch Gummiarabikum verwendet wird, so durfte die Reibungskonst. der

1) Edinb. Proceed. **27**. 172; Trans. Roy. Soc. Ed. **45**. 397.
2) Z. physik. Chem. **58**. 409.

Digitized by Google

Emulsion nicht mit der des reinen Wassers, sondern mußte mit der einer gleich starken Gummilsg. verglichen werden, also mit der einer kolloidalen Lsg. Es ergab sich, daß bei einer Emulsion, die mit Hilfe einer kolloidalen Gummilsg. aus Öl und Wasser bereitet worden war, der Wert der inneren Reibung von Anfang an mit dem Ölgehalt zunimmt, im Gegensatz zu den Suspensionen.

Beck und Ebbinghaus bringen ferner einen Beitrag zur Bestimmung der inneren Reibung von Fll. mit hohem spez. Gewicht und geringer Viskosität. Bekanntlich gilt das Poiseuillesche Gesetz nur dann genau, wenn die auf die Fl. wirkende Kraft durch die Zähigkeit völlig verbraucht wird, d. h., wenn die Fl. die Kapillare ohne erhebliche Gschw. verläßt. Zur Einhaltung dieser Bedingung hat man vorgeschlagen, die betreffende Fl. gegen Druck ausfließen zu lassen und die Vff. führen dies am Chloroform durch. Versuche mit Kapillarröhren sehr versch. Weite ergaben, daß man durch Hemmung der Durchflußgschw. den Fehler, der sich bei weiten Röhren zeigt, bedeutend verringern, und den Fehler, der bei Verwendung von mittleren Kapillaren auftritt, nahezu gänzlich aufheben kann. Durch die Methode der Messung der inneren Reibung unter Anwendung von Gegendruck ist somit ein Hilfsmittel an die Hand gegeben, durch das man die Genauigkeit von Reibungsbestimmungen erhöhen kann, ohne allzu enge Kapillaren verwenden zu müssen.

K. Beck hatte früher[1] den Versuch gemacht, aus dem Wert für die relative innere Reibung von konstitutionsähnlichen Stoffen, bezw. isomorphen Gemischen bei ihren Schmelztempp. Schlüsse allgemeinerer Natur zu ziehen. Er hatte gefunden, daß zwischen der inneren Reibung der Gemische und ihren Schmelzkurven ein weitgehender Parallelismus besteht, insofern als erstere eine lineare Funktion der Zus. ist, wenn auch die Schmelztempp. dieser Regel entsprechen. Folgt die Schmelzkurve nicht der Mischungsregel, so nehmen auch die Werte für die innere Reibung einen dieser Kurve entsprechenden Verlauf. Bei den Tempp. aber, die der Mischungsregel entsprechen, erhält man auch wieder lineare Werte für die innere Reibung.

K. Beck[2] hat diese Untersuchungen an isomorphen Stoffen fortgesetzt und solche gewählt, die besonders große Differenzen in bezug auf spez. Gewicht und Mol-gewicht aufweisen. Diesen Anforderungen entsprechen die Gemische: p-Dibrombenzol + p-Dichlorbenzol, p-Chlorbrombenzol + p-Dibrombenzol, p-Chlorbrombenzol + p-Dichlorbenzol, $HgJ_2 + HgBr_2$. Es ergab sich eine Bestätigung der

1) Z. physik. Chem. 48. 652 (1904). 2) Ib. 58. 425.

Digitized by Google

Regel, daß die innere Reibung eine lineare Funktion der Zus. ist. Versuche, die mit geschmolzenem Schwefel angestellt wurden, zeigten, daß sich ein Gehalt des „kristallinen“ Schwefels an „amorphem“ durch eine höhere innere Reibung kundgibt. Mit Hilfe der inneren Reibung läßt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Modifikationen verfolgen und messen.

Zum Schluß bringt Vf. noch einige interessante Untersuchungen mittels innerer Reibung über die Temp., bei welcher einige lockere org. Verbb. in ihren Schmelzen ganz oder teilweise in ihre Komponenten zerfallen sind. Die geschmolzenen Verbb. besitzen nämlich eine charakteristische Reibungskonst., während die Konst. eines Gemisches der Bestandteile sich aus der Konst. dieser Bestandteile berechnen läßt. Stellt man nun für versch. Tempp. die Reibungskonstt. der Schmelze, welche die teilweise diss. Verb. enthält, und die berechneten Konstt. eines entsprechenden Gemisches graphisch dar, so nähern sich die beiden Kurven mit fallender Temp. immer mehr und gehen schließlich ineinander über, ein Zeichen, daß die Diss. der Verb. mit fallender Temp. immer mehr zurückgeht.

Die innere Reibung von geschmolzenem $NaNO_3$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $PbCl_2$ und $PbBr_2$ haben R. Lorenz und H. T. Kalmus[1] bestimmt. Wie vorauszusehen war, nehmen die Reibungskoefff. mit steigender Temp. ab. Das Produkt aus Reibungskoeff. und elektrolytischem Leitv. nimmt ebenfalls mit steigender Temp. meist ab, wie dies auch bei wäss. Lsgg. festgestellt worden ist. Die Ansicht Foussereaus, daß dies Produkt auch bei geschmolzenen Salzen für alle Tempp. konstant sei, trifft demnach auch hier bei den geschmolzenen Salzen nicht oder nur angenähert zu.

Ebenfalls mit der Zähigkeit und Leitf. von Salzschmelzen hat sich K. Arndt[2] beschäftigt. Während Lorenz die Ausflußzeit durch kapillare Röhren bestimmte, läßt Arndt einen Platinkörper durch die Schmelze fallen, dessen Bewegung durch ein Gegengewicht verzögert und an einem Zeiger abgelesen wird. Versuche an einer Schmelze aus B_2O_3 und Natriummetaphosphat zeigten, daß das Produkt aus Zähigkeit und Leitf. von der Konz. unabhängig und konstant ist. „Die Abnahme der Äqu-leitf. läßt sich also auf die Zunahme der inneren Reibung der Lsg. zurückführen; daraus folgt, daß der Diss-grad des geschmolzenen Salzes sich beim Verdünnen nicht ändert. Am einfachsten erklärt sich diese Erscheinung durch die Annahme, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat gänzlich in

1) Z. physik. Chem. **59**. 244. 2) Z. f. Elektroch. **13**. 509.

Digitized by Google

seine Ionen zerfallen ist.“ Dieser Schluß erscheint dem Berichterstatter doch nicht ganz einwandsfrei zu sein. Arndt berücksichtigt nicht das Gleichgewicht zwischen Phosphat und Borsäure, das zweifellos vorhanden ist und zu der Bildung von komplexen Boraten und Phosphaten führt. Es wäre dann noch die Leitf. und Zähigkeit dieser Bestandteile für sich und in ihren Gemengen zu untersuchen.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt K. Arndt[1] den Fällapp. und die Versuche an den Borsäure-Natriummetaphosphatgemischen genauer.

In einer dritten Abhandlung[2] versucht derselbe Vf. den Satz zu prüfen, daß das Produkt aus Zähigkeit und Leitf. für versch. Tempp. konstant ist. Er findet, daß der Foussereausche Satz innerhalb des Erweichungsgebietes, in dem sich die innere Reibung sehr rasch mit der Temp. ändert, nicht einmal in roher Annäherung gilt. Oberhalb des Erweichungsgebietes besitzt jedoch dieser Satz den Wert einer oft brauchbaren Regel.

In engem Zusammenhange mit dem Problem der inneren Reibung und der Kapillarität steht eine Untersuchung von S. L. Bigelow[3] über die Durchlässigkeit von Membranen aus Kolloiden, Goldschlägerhaut, Pergamentpapier und Porzellan bei versch. Tempp. und Drucken. Die Membran wurde über das erweiterte Ende eines Kapillarrohres ausgespannt, so daß sich ein Raoultsches Osmometer ergab. Aus dem Wandern des Meniskus des Wassers in der Kapillare ergibt sich dann die durchtretende Wassermenge. Der Überdruck wurde erforderlichenfalls durch Hg erzeugt. Es ergab sich, daß die Durchlässigkeit der versch. Membranen dem Drucke proportional ist, wie es das Poiseuillesche Gesetz verlangt. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Temp. folgt dem Poiseuilleschen Gesetz $M_t = M_0 (1 + 0{,}03368 \cdot t + 0{,}000211\, t^2)$. Vf. zieht aus seinen Versuchsergebnissen den Schluß, daß die Durchlässigkeit der untersuchten Membranen auf die Anwesenheit von kapillaren Poren zurückzuführen ist. Andererseits ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Substanz sich auch in den Membranen lösen kann. Er vereinigt beide Theorien daher und nimmt mol. Zwischenräume in der Membran an, durch welche der Durchgang des Wassers nach den Gesetzen der kapillaren Erscheinungen erfolgt.

L. Gaillard[4] hat nochmals die innere Reibung von Alkohol-Wassergemischen gemessen und schließt aus dem Maximum der Reibungskurve auf die Existenz von Alkoholhydraten.

1) Z. f. Elektroch. **13**. 578.
2) Ib. **13**. 809.
3) J. Am. Chem Soc. **29**. 1675.
4) J. Pharm. Chim. (6) **26**. 481.

Digitized by Google

Oberflächenspannung. — Die Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung sind im allgemeinen soweit durchgearbeitet, daß sie genügend genaue und bequeme Messungen erlauben. Der Zusammenhang der Oberflächenspannung mit der Beschaffenheit der flüssigen Phasen ist indessen noch recht dunkel, trotz mehrerer hierauf bezüglicher Untersuchungen.

Die Regel von Eötvös, nach der sich die mol. Oberflächenenergie aller homogener Fll. mit der Temp. gleichmäßig ändert und die Änderungsgschw. mit der Temp. stets dieselbe ist, hat G. Zemplén[1] auch auf wäss. Lsgg. anzuwenden gesucht. Setzt man die Oberflächenenergie einer homogenen Fl. $F = f\left(\frac{\mu}{s}\right)^{2/3}$, wo f die Oberflächenspannung, μ das Mol-gewicht der Fl. und s ihr spez. Gewicht bedeutet, so ist $\frac{dF}{dT} = 2{,}1$. Bei wäss. Lsgg. ist das Mol-gewicht μ zu ersetzen durch das mol. Mischungsverhältnis $\mu = \frac{\mu_1 + c \cdot \mu_2}{1 + c(1+\delta)}$, wo μ_1 das Mol-gewicht des Wassers und μ_2 das Mol-gewicht des in der Konz. c vorhandenen gelösten Stoffes, δ den Diss-grad derselben bedeutet. Bei dem Mol-gewicht des Wassers ist dessen Assoziation zu berücksichtigen und $\mu_1 = x \cdot 18$ zu setzen, wo x den Assoziationsgrad bezeichnet. Vf. prüft seine Gleichung an $AgNO_3$- und an Harnstofflsgg. und findet gute Konstanz des Ausdruckes. In einer zweiten Abhandlung[2] berechnet er das experimentelle Material von Grabowsky[3] und von Pann[4] und findet auch hier bei einer größeren Anzahl untersuchter Chloridlsgg. den Mittelwert von $\frac{dF}{dT}$ in guter Übereinstimmung zu 2,09. Aus der Konstanz dieses Ausdruckes ergibt sich dann auch noch, daß sich der Assoziationsgrad des Wassers in den untersuchten Lsgg. nicht geändert hat.

Es sollen ferner die Arbeiten G. Antonows[5] erwähnt werden, der die Oberflächenspannungen von Wasser und Isobuttersäure in der Nähe ihres kritischen Lsg-punktes untersucht hat. Auf Grund seiner Untersuchung kommt er zu dem Ergebnis, daß sowohl die Dampfdruckkurven wie auch die Oberflächenspannungskurven binärer Gemische in der kritischen Gegend parallel der Konz-achse verlaufen und daß die koexistierenden Phasen in der kritischen Gegend gleiche Oberflächenspannungen haben. Dies steht mit den Befunden Konowalows und den Ansichten W. Ostwalds im Widerspruch, wonach die Gleichheit erst bei der kritischen Temp. eintritt. In einer zweiten

1) Ann. Phys. (4) **20**. 783 (1906). 2) Ib. (4) **22**. 391.
3) Diss. Königsberg 1904. 4) Ib. 1906. 5) J. chim.-phys. **5**. 364.

Digitized by Google

Abhandlung kommt Antonows[1] auf Grund seines Versuchsmaterials zu dem Satz, daß die Oberflächenspannung zweier koexistierenden flüssigen Phasen gleich dem Unterschiede der Oberflächenspannungen der einzelnen Phasen ist. Diese Ansicht hat auch v. Zawidzki schon früher geäußert.

J. Th. Hewitt und Th. F. Winmill[2] bestimmen die Assoziation einer Reihe Phenole durch Messung der Oberflächenspannung der flüssigen Stoffe nach der Methode von Ramsay und Shields. Der Assoziationsfaktor x wurde berechnet und ist in folgender Tabelle enthalten.

Substanz	x	Substanz	x	Substanz	x
Phenol	1,30	p-Nitrophenol .	1,25	Äthylsalicylat	0,90
o-Kresol . . .	1,12	o-Chlorphenol .	1,0	Äthyl-m-hydroxybenzoat	0,99
m- „	1,48	m- „ . .	1,22	Äthyl-p- „ . .	1,01
p- „	1,62	p-Chlorphenol .	1,22	Benzylalkohol	1,66
o-Nitrophenol .	0,84	m-Bromphenol .	1,45	Benzhydrol	1,01
m- „ . .	1,48	p- „ . .	1,20	Triphenylcarbinol . . .	1,01

Die Assoziation scheint also durch die Hydroxylgruppe bedingt zu sein und wird durch Substitution vermindert. Die o-Substitution wirkt stärker als p- und diese stärker als die m-Substitution. Von den Substituenten wirkt die Nitrogruppe am stärksten, die Methylgruppe am schwächsten. Die Ergebnisse der Vff. stimmen im allgemeinen mit den Auwersschen überein.

Diffusion. — J. C. Graham[3] hat seine Diffusionsversuche an gelösten Salzen fortgesetzt[4] und die Diffusionsgschww. K von 3 bis 5 proz. Salzlsgg. bei Tempp. von 14 bis 16° mit einer Genauigkeit von ungefähr 5 % bestimmt.

Substanz	K	Substanz	K	Substanz	K
HCl	2,08	NH_4NO_3	1,098	LiOH	0,674
HNO_3	2,06	$(NH_4)_2SO_4$	0,635	LiCl	0,818
H_2SO_4	1,09	$(NH_4)C_2H_3O_2$	0,915	$LiNO_3$	0,835
KOH	1,48	$(NH_4)_2CO_3$	1,012	Li_2SO_4	0,462
KCl	1,14	NaOH	1,06	$ZnCl_2$	0,628
KJ	1,075	NaCl	0,868	$Zn(NO_3)_2$	0,640
KNO_3	1,138	NaJ	0,921	$ZnSO_4$	0,327
K_2SO_4	0,637	$NaNO_3$	0,901	$MnCl_2$	0,625
$KC_2H_3O_2$	0,824	Na_2SO_4	0,503	$Mn(NO_3)_2$	0,632
$KHSO_4$	0,893	$NaHSO_4$	0,715	$MgCl_2$	0,593
K_2SO_3	0,653	Na_2SO_3	0,514	$MgSO_4$	0,345
K_2CO_3	0,722	$NaC_2H_3O_2$	0,675	$FeCl_2$	0,583
NH_4Cl	1,122	Na_2CO_3	0,549	$FeSO_4$	0,338

1) J. chim.-phys. **5**. 377. 2) Proc. Chem. Soc. **23**. 10; J. Chem. Soc. **91**. 441.
3) Z. physik. Chem. **59**. 691. 4) Dieses Jahrb. **12**. 309 (1905).

Digitized by Google

Vf. findet, daß die K-Werte der versch. Salze sowohl von dem Kation wie auch von dem Anion abhängen, indem die Chloride, Sulfate, Nitrate, Karbonate und Acetate eines Metalles im Verhältnis 1 : 0,565 : 1,018 : 0,633 : 0,772, die K-, NH_4-, Na-, Li-, Zn-, Mn- und Mg-Salze einer Säure im Verhältnis 1 : 1,02 : 0,775 : 0,726 : 0,542 : 0,552 : 0,531 stehen. Graham zieht daraus den nicht ganz klaren Schluß, daß „die Diffusionsgschw. proportional ist dem Produkte aus den Gschww. des Anions und des Kations.“ Die Nernstsche Beziehung zwischen der Diffusionsgschw. und der Wanderung der Ionen wird weder berücksichtigt noch geprüft.

Eingehender als diese Untersuchung ist die Arbeit von B. L. Vanzetti[1] über die Diffusion der Elektrolyte in wäss. Lsgg., die eine Fortsetzung früherer Veröffentlichungen desselben Vf. über denselben Gegenstand ist. Um die Beziehungen zwischen der Diffusionsgschw. der Elektrolyte und der Wanderungsgschw. der Ionen zu erkennen, ließ Vf. die Enden eines ∩-förmigen Kapillarröhrchens in Silbernitrat- und Alkalihalogenidlsgg. eintauchen und bestimmte die Lage des Silberniederschlages. Setzt man die Länge des Kapillarrohres zwischen den Niveaus der Fll. gleich 100 und den Abstand des Silberniederschlages vom Niveau des Alkalihalogenids gleich a, so ist $\frac{a}{100-a}$ gleich dem Verhältnis der Diffusionsgschww. des Kaliumhalogenids und des Silbernitrats. Vanzetti fand, daß a für die versch. Alkalihalogenide fast denselben Wert besitzt, was einer Hypothese von Buscaglioni und Purgotti widerspricht, nach der die Diffusionsgschw. der Ionen in Lsg. der Quadratwurzel ihres Gewichtes umgekehrt proportional sein soll. Diese Zahlen bestätigen vielmehr eine Annahme Vanzettis, nach der die Diffusionsgschw. der vollständig diss. Salze dem arithmetischen Mittel der Wanderungsgschww. der einzelnen Ionen proportional ist. Hiernach berechnen sich für AgCl, AgBr und AgJ die a-Werte 53,02, 53,3 und 53,1, die mit den Beobachtungen gut übereinstimmen.

Eine eigentümliche Beobachtung R. Liesegangs sei hier erwähnt.[2] Läßt man auf einer Kaliumbichromatgelatineplatte einen Tropfen Silbernitrat diffundieren, so entstehen konzentrisch um den $AgNO_3$-Tropfen Ringe. Ein zweiter Silbernitrattropfen, der auf diese ausgebildeten Liesegangschen Ringe gesetzt wird, erzeugt nun eine neue Ringbildung, die von dem dem ersten System völlig unabhängig ist. Die alten Ringe üben dabei merkwürdigerweise keine Keimwirkung aus.

1) Rend. R. Accad. Linc. Rom. (5) **16**. II, 696. 2) Z. physik. Chem. **59**. 444.

Digitized by Google

Mit der Diffusion von Kolloiden hat sich R. O. Herzog[1] beschäftigt. Der Diffusionskoeff. der untersuchten Stoffe (Proteine, Fermente) stellt eine der Messung zugängliche physik. Konst. dar, die nach den bisherigen Versuchen von der Vorgeschichte des Stoffes und von der Ggw. fremder Substanzen ziemlich unabhängig zu sein scheint. Die erhaltenen Werte sprechen dafür, daß der osmotische Druck auch die treibende Kraft der Diffusion bei den untersuchten Kolloiden ist. Die Diffusionskoefff. K der untersuchten Kolloide sind von ähnlicher Größe, wie folgende Tabelle zeigt.

Substanz	K	Temp.	Substanz	K	Temp.
Ovalbumin . . .	0,054	15,3°	Pepsin	0,065	15,3°
„ . . .	0,045	7,75°	Lab	0,061	16°
„ . . .	0,047	7,75°	„	0,064	16°
Ovomucoid . . .	0,034	7,75°	Invertin	0,035	16,6°
Clupeinsulfat . . .	0,058	8,2°	„	0,032	16,6°
Pepsin	0,063	12°	„	0,029	15,3°
„	0,062	12°	Emulsin	0,036	15,3°
„	0,059	16°	„	0,031	15,3°
„	0,074	16,4°	Trypsin	0,115	16°
„	0,065	16,4°	Pankreatin . . .	0,048	7,75°

Eine praktische Verwendung der Diffusion hat E. Lehmann[2] gefunden, indem er mit ihrer Hilfe Farbstoffe getrennt hat. Ein Glasrohr von etwa 1 cm lichter Weite wird mit 5 bis 10proz. Gelatine oder mit 2proz. Agar-Agarlsg. gefüllt und nach dem Erstarren in Stücke von passender Länge zerschnitten. Die so erhaltenen Röhren werden in ein Reagensglas mit der zu prüfenden Farbstoffgemischlsg. eingehängt, wobei darauf zu achten ist, daß an der unteren Fläche keine Luftblase hängen bleibt. In einem 10 cm langen Rohr z. B., das in eine Mischung von gleichen Teilen äquimol. Lsgg. von Eosin und Tartrazin eingehängt wurde, bildete sich nach zwei Tagen über einer 3 bis 4 cm hohen Schicht, die unten die Farbe der Lsg. angenommen hatte und nach oben immer gelbstichiger wurde, ein etwa 3 cm breiter Ring von rein gelber Farbe, in dem spektroskopisch neben dem Tartrazin kein Eosin mehr nachgewiesen werden konnte.

Osmotischer Druck. — Die kinetische Erklärung des osmotischen Druckes findet noch immer Widerspruch und Ablehnung. H. Battelli und A. Stefanini[3] führen die osmotischen Erscheinungen nach

1) Z. f. Elektroch. **13**. 533.
2) Z. physik. Chem. **57**. 718.
3) Nuovo Cim. **5**. 15; J. chim.-phys. (4). **6**. 402.

Digitized by Google

dem Vorgange von J. Traube auf Unterschiede der Oberflächenspannungen der beiden flüssigen Phasen zurück. Die Osmose geht stets in der Richtung vor sich, in der sich die Oberflächenspannungen am günstigsten ausgleichen. Bei gleicher Oberflächenspannung befinden sich auch nichtäquimol. Lsgg. im Gleichgewicht. In derartigen Erscheinungen dürfte doch wohl kaum ein Beweis gegen die kinetische Natur des osmotischen Druckes erblickt werden.

In einer folgenden Abhandlung suchen dieselben Vff. theoretisch und experimentell den Satz zu begründen[1], daß Lsgg. gleichen osmotischen Druckes auch gleiche Oberflächenspannung besitzen müssen. Die Wirkung einer halbdurchlässigen Membran suchen die Vff. sich auf recht gekünstelte Weise zu erklären, indem sie darin sehr viele feine Poren annehmen, die nur den Dampf des Lsg-mittels durchlassen und zwar so lange, bis sich die Oberflächenspannungen ausgeglichen haben.

Daß der theoretische Beweis Battellis und Stefaninis von der Gleichheit der Oberflächenspannungen bei isosmotischen Lsgg. unrichtig ist, wird übrigens von A. Sella[2] gezeigt, den die beiden Vff.[3] vergeblich zu widerlegen versuchen.

Eine kinetische Theorie des osmotischen Druckes von T. M. Lowry[4] unterscheidet sich von der van't Hoffschen dadurch, daß sie als Ursache des Druckes nicht die Stöße des gelösten Stoffes, sondern die des Lsg-mittels annimmt. Da der Bewegung der Moleküle des Lsg-mittels in der Lsg. die Moleküle des gelösten Stoffes im Wege sind, besonders an der Berührungfläche der versch. Phasen, so wird den Molekülen des Lsg-mittels der verdünnteren, bezw. der gasförmigen Phase der Eintritt erleichtert. Daraus leitet Lowry dann die Dampfdruckerniedrigung, bezw. den osmotischen Druck der Lsgg. ab und versucht, seiner Deduktion einen quantitativen Anstrich zu geben.

Von größerer Wichtigkeit ist ein Versuch A. W. Porters[5], den Einfluß des Druckes auf den osmotischen Druck kompressibler Lsgg., sowie den Einfluß der Veränderlichkeit des Dampfdruckes mit dem hydrostatischen Drucke zu zeigen. Durch einen isothermen Kreisprozeß gelangt er zu der Formel

$$\int_{\pi_\pi}^{p} s \cdot dp = \int_{\pi_\pi}^{\pi_\infty} v \cdot dp + \int_{\pi_\infty}^{p-P_\pi} \mu \cdot dp,$$

1) Rend. R. Accad. Linc. Rom. **16**. I, 11.
2) Atti R. Accad. Lincei Rom (5) **16**. II, 382.
3) Ib. (5) **16**. 663. 4) Phil. Mag. (6) **13**. 552. 5) Proc. Roy. Soc. **79**. A, 519.

Digitized by Google

wo π_π der Dampfdruck der Lsg. ist, wenn die Lsg. nur mit ihrem eigenen Dampfe in Berührung ist, p der hydrostatische Druck der Lsg., der dem Dampfdrucke π entspricht, π_{00} der Dampfdruck des Lsg-mittels, wenn der hydrostatische Druck der des eigenen Dampfes ist, P_π der osmotische Druck der Lsg. bei dem hydrostatischen Drucke π_π, s die Vol-änderung der Lsg, wenn 1 g Lsg-mittel entweicht, v das spez. Vol. des Dampfes bei einem bestimmten Drucke und μ das spez. Vol. des Lsg-mittels bei einem bestimmten Drucke. Der oben abgeleitete Ausdruck liefert den osmotischen Druck für beliebige Konz. und beliebige Temp. in seiner Abhängigkeit von den Dampfdrucken usw., gleichfalls bezogen auf dieselbe Konz. und die gleiche Temp. Diese Gleichung berücksichtigt den Einfluß der Kompressibilität und stellt genau die besonderen Umstände fest, denen die versch. physikalischen Daten entsprechen. So sind z. B. die Drucke π_{00} und π_π die Dampfdrucke des Lsg-mittels und der Lsg., wenn beide unter dem hydrostatischen Drucke ihres eigenen Dampfes stehen und nicht allgemein unter den hydrostatischen Drucken p_0 bezw. p, wie man vermuten könnte. Vernachlässigt man die Kompressibilität, d. h. betrachtet man s und μ als konstant, so geht die Gleichung über in

$$(P_p + p_0 - \pi_\pi)\, s + (P_p + \pi_{00} - p)\, \mu = R \cdot T \cdot \ln (\pi_{00} : \pi_\pi),$$

wo P_p der osmotische Druck der Lsg. bei dem hydrostatischen Drucke p und p_0 der Druck des Lsg-mittels unter diesem Drucke ist. Besondere Fälle hiervon ergeben sich, wenn P_{π_0} der osmotische Druck ist, wenn das Lsg-mittel unter dem hydrostatischen Druck π_{00} seines eigenen Dampfes steht, da dann

$$(P_{\pi_0} + \pi_{00} - \pi_\pi)\, s = R \cdot T \cdot \ln (\pi_{00} : \pi_\pi)$$

ist. Diese Gleichung ist identisch mit der van't Hoffschen, nur daß letztere sich auf mol. Mengen bezieht und die Änderung von P und π mit dem hydrostatischen Druck nicht berücksichtigt. Ist andererseits P_π der osmotische Druck, wenn die Lsg. unter dem hydrostatischen Drucke π_π ihres eigenen Dampfes steht, dann wird

$$(P_\pi + \pi_{00} - \pi_\pi)\, \mu = R \cdot T \cdot \ln (\pi_{00} : \pi_\pi).$$

Diese Gleichung ist identisch mit der des Earl of Berkeley, nur daß dieser den Einfluß des Druckes nicht berücksichtigt.

Der Betrag der Änderung des osmotischen Druckes mit der Änderung des hydrostatischen Druckes der Lsg. ergibt sich zu $\left(\frac{dP_p}{dp}\right)_c = \frac{\mu_{p_0} - s_p}{\mu_{p_0}}$, mit der Änderung des hydrostatischen Druckes des Lsg-mittels zu $\left(\frac{dP_p}{dp_0}\right) = \frac{\mu_{p_0} - s_p}{s_p}$.

Digitized by Google

Hat man mehrere Lsgg. versch. Stoffe in demselben Lsg-mittel, dann werden die osmotischen Drucke, gegen das reine Lsg-mittel unter dem Drucke π_0 seines eigenen Dampfes, im allgemeinen versch. sein, wenn die Dampfdrucke der Lsgg., gemessen für einen hydrostatischen Druck der Lsg. gleich ihrem eigenen Dampfdruck, gleich sind. Sind aber nicht die Lsg-mittel, sondern die Lsgg. unter hydrostatischen Drucken, gleich ihren eigenen Dampfdrucken, und sind dann diese Dampfdrucke gleich, so werden diese Lsgg. auch denselben osmotischen Druck haben.

Zum Schluß seiner Entwicklungen zeigt Porter, daß, wenn zwei Lsgg. bei beliebigem, aber gleichem hydrostatischen Drucke isotonisch sind in bezug auf den Dampfdruck, daß sie dann auch isotonisch sind in bezug auf den osmotischen Druck und daß sie auch denselben Gefrierpunkt haben.

Dasselbe Thema behandelt auch J. E. Trevor[1] und gibt eine einfachere Ableitung als Porter für die Beziehungen des osmotischen Druckes zu den versch. Größen. Er führt die Portersche Untersuchung etwas weiter, indem er noch die Änderung des osmotischen Druckes in Beziehung setzt zu den Änderungen der Temp. bei konstantem Druck und konstanter Konz., und zu den Änderungen der Konz. bei konstantem Druck und bei konstanter Temp.

Über die osmotischen Messungen des Earl of Berkeley ist schon wiederholt[2] berichtet worden. Berkeley gibt jetzt[3] im Anschluß daran einen Versuch über die Anwendung der van der Waalsschen Gleichung auf Lsgg. Von etwa 50 Modifikationen der van der Waalsschen Gleichung genügten den Versuchsergebnissen des Vf. und seiner Mitarbeiter die beiden folgenden:

$$\left(\frac{A}{v} - p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

$$\left(\frac{A}{v} + p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

In der ersten Gleichung bedeutet v das Vol. der Menge Lsg-mittel, welche ein Mol gelösten Stoff enthält, während in der anderen Gleichung v das Vol. der ein Mol enthaltenen Lsg. ist. Beide sind aus den Dichten bei 0° berechnet.

Für Rohrzucker sind die Konstt. der ersten Gleichung

$A = 45{,}3689$, $a = 3{,}5696$, $b = 0{,}05266$

und die der zweiten Gleichung

$A = 6{,}7166$, $a = 7{,}2960$, $b = 0{,}25139$.

1) J. Physic. Chem **12**. 141. 2) Dieses Jahrb. **13**. 204 (1906).
3) Z. physik. Chem. **60**. 359; Proceed. Roy. Soc. **79**. A, 125.

Digitized by Google

Für Dextrose sind die Konstt.

$A = 43{,}0512$ bezw. $3{,}3845$, $a = 3{,}0089$ bezw. $2{,}9706$ und $b = 0{,}06069$ bezw. $0{,}10762$.

In den folgenden Tabellen enthält Spalte I die Konz. in Grammen pro Liter.

Rohrzucker.

Konz.	v nach I	v nach II	Osmotischer Druck berechnet nach I	Osmotischer Druck berechnet nach II	Osmotischer Druck beobachtet
850	0,18270	0,39722	(183,0)	(183,0)	(183,0)
760	0,22656	0,45025	(133,7)	(133,7)	(133,7)
660	0,29883	0,51177	(100,8)	(100,8)	(100,8)
540	0,41431	0,62570	68,4	67,7	67,5
420	0,59471	0,80492	45,0	43,4	44,0
300	0,91883	1,12764	27,7	25,4	26,8
180	1,67368	1,88094	14,6	12,2	14,0

Dextrose.

Konz.	v nach I	v nach II	Osmotischer Druck berechnet nach I	Osmotischer Druck berechnet nach II	Osmotischer Druck beobachtet
549	0,21326	0,32435	(121,2)	(121,2)	(121,2)
449	0,28601	0,39664	(87,9)	(87,9)	(87,9)
319	0,44838	0,55824	(53,2)	(53,2)	(53,2)
200	0,78438	0,89357	28,8	28,4	29,7
100	1,67913	1,78789	12,9	12,4	13,2

Obwohl beide Gleichungen mit den Versuchsergebnissen erträglich übereinstimmen, was schließlich bei einer Formel mit drei Konstt. und bei einer so geringen Anzahl von Versuchen nicht weiter wunderbar ist, so scheinen sie doch nur für einen beschränkten Bereich Gültigkeit zu besitzen, wie auch der Vf. andeutet.

H. N. Morse[1] hat mit seinen Mitarbeitern seine Messungen des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlsgg. fortgesetzt. Bei Tempp. in der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers ergab sich[2] eine kleine Anomalie insofern, als das Verhältnis des gefundenen osmotischen Druckes zum berechneten Drucke eines idealen Gases bei gleicher Temp. nicht gleich 1,000, sondern gleich 1,060 war. Dasselbe Resultat ergab sich auch bei der Glykose. Die Vff. vermuten, daß der osmotische Druck zwischen 0° und 20° ein Minimum aufweist. Um diese Abweichungen aufzuklären, arbeiten Morse, Frazer und

1) Dieses Jahrb. **12**. 223 (1905); **13**. 197 (1906).

2) Am. Chem. J. **37**. 425.

Digitized by Google

J. B. Dunbar[1] noch bei +5° und finden auch bei dieser Temp., daß der beobachtete osmotische Druck ebenso wie bei 0° und im Gegensatz zu 20° merklich größer ist, als der entsprechende Druck eines idealen Gases. Über die Ursachen dieser Anomalien lassen sich die Vff. noch nicht aus, wollen aber nach oberhalb 20° arbeiten. Zum Schluß polemisieren sie gegen Bancroft, der es für unrichtig hält, die Konzz. auf die Menge des Lsg-mittels und nicht auf das Lsg-vol. zu beziehen. Die Vff. sagen mit Recht, daß bei nicht idealen Lsgg. die Wahl der Konz-einheit freisteht.

Auch an den Glykoselsgg. haben Morse, Frazer und Lovelace ihre Messungen des osmotischen Druckes mit verfeinerten Hilfsmitteln fortgesetzt.[2] Im Verlaufe der Untersuchung zeigte sich eine polarimetrisch nachweisbare Konz-änderung, die entweder durch Verdünnung oder durch Inversion der Glykose bedingt sein kann und die noch näher untersucht werden soll. Die Versuche, die zwischen 18° und 26° mit den Konzz. 0,1 bis 1,0 Mol ausgeführt wurden, bestätigten den schon früher gefundenen Satz, daß der osmotische Druck in der Nähe von 20° dem Drucke gleich ist, den der gelöste Stoff in einem Raum ausüben würde, der dem in der Lsg. enthaltenen Menge Lsg-mittel entspricht. Die Vff. nehmen an, daß der Zucker als Anhydrid in der Lsg. vorhanden ist, da nach den Versuchsergebnissen eine nur unmerkliche und von der Konz. unabhängige Menge Wasser von dem Zucker gebunden sein könne. Morse, Frazer und F. M. Rogers untersuchen den osmotischen Druck der Glykose auch beim Gefrierpunkte des Wassers[3] und finden hier die schon erwähnte Anomalie, indem der gefundene osmotische Druck bei 0° um 5,8 % größer ist als der für ein entsprechendes ideales Gas berechnete. Die Vff. haben ferner die Gefrierpunkte der untersuchten Lsgg. bestimmt und auch hier Abweichungen gefunden, die den beobachteten Drucken parallel gehen.

Zum Schluß protestieren die Vff. mit Recht energisch gegen die Behauptung, daß direkte Messungen des osmotischen Druckes überflüssig seien und viel bequemer durch Gefrierpunktsmessungen ersetzt werden könnten. Bei höheren Konzz. trifft dies aber nicht immer zu, da die Ergebnisse beider Methoden bei nicht idealen Lsgg. versch. ausfallen können. Bei sehr verd. Lsgg. ist ferner die Genauigkeit der Gefrierpunktsmessung meistens gering, während die

1) Am. Chem. J. **38**. 175.
2) Ib. **37**. 324.
3) Ib. **37**. 558.

Digitized by Google

Messung des osmotischen Druckes bei Benutzung geeigneter Membranen noch recht genaue Resultate liefern kann.

Eine Erscheinung, die wohl mit dem Soretschen Phänomen zusammenhängt, hat G. Lippmann[1] aufgefunden, die Thermoendosmose von zwei Fll. gleicher Zus., aber versch. Temp. Trennt man z. B. zwei Wassermengen von versch. Temp. durch eine geeignete Membran, so wandert das Wasser von der kalten Kammer kontinuierlich zur warmen. Man kann diese Thermoendosmose sowohl durch Messen der herüberdiffundierten Wassermengen, als auch der Druckveränderung in beiden Kammern verfolgen.

Man kann bei Benutzung einer Goldschlägerhaut oder einer Schreibpapiermembran statt der Fl. auch Luft anwenden.[2] In diesem Falle dürfte sich für die kinetische Gastheorie wohl ein neues Arbeitsgebiet auftun.

J. Moseschwili[3] hat die Osmose zwischen Mineralsäuren und org. Salzen untersucht, also das Gegenstück zu dem von H. Danneel[4] betrachteten Falle der Osmose einer Mischung von NaCl und org. Säure. Moseschwili zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß die Osmose sowohl zwischen indifferenten Lsgg. als auch zwischen solchen, die aufeinander reagieren, denselben Gesetzen folgt, daß also die Rk. dabei ohne Einfluß ist.

Stéphane Leduc[5] hatte die „künstlichen" Zellen, die man z. B. durch Eintropfen von Kaliumferrocyanidlsg. in verd. $CuSO_4$-Lsg. erhält, mit den natürlichen Zellen verglichen und die Analogie zwischen beiden kritiklos übertrieben. Mehrere französische Forscher halten es für erforderlich, die Unterschiede zwischen den natürlichen Zellen und den künstlichen Wucherungen Leducs hervorzuheben. G. Bonnier[6] weist auf das Fehlen der Zellteilung und des Zirkulationsapp. hin, Charrin und Goupil[7] vermissen die Assimilation, Cerbelaud und Morand[8] sogar Protoplasma und Kern.

Zum Schluß sei auf die Diskussion über den osmotischen Druck in der Faraday Society vom Januar 1907 hingewiesen.[9]

Hydrate in Lösungen. — Es mehren sich die Anzeichen dafür, daß die in Wasser gelösten Stoffe mit dem Lsg-mittel Komplexe zu bilden vermögen.

---

1) C. r. **145**. 104. 2) Ib. **145**. 105.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 423. 4) Pflügers Archiv **114**. 108 (1906).
5) C. r. **144**. 39. 6) Ib. **144**. 55. 7) Ib. **144**. 136.
8) Bull. d. Sciences Pharmacol. **14**. Annexes 6.
9) Chem. N. **95**. 80.

Digitized by Google

Ein alter Gegner der Diss-theorie, H. E. Armstrong, machte sich auf der 77. Jahresversammlung der „British Association for the Advancement of Science“ bemerkbar und gab infolge seines Vortrages über „Ionomanie“ Anlaß zu einer Diskussion über die Hydrattheorie. Die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Hydraten in wäss. Lsgg. wurde von R. Abegg, Fr. Haber, Wilsmore u. a. natürlich anerkannt, aber es wurde auch zugleich gezeigt, daß die Hydrattheorie allein keine quantitativen Erklärungen liefert und z. B. nicht im geringsten die Nernstsche Theorie der galvanischen Elemente zu ersetzen vermag. Werner nahm einen vermittelnden Standpunkt ein. Nach ihm geht jeder Ionisation eine Assoziation und Komplexbildung voraus, wodurch die Atome und Atomgruppen so beweglich werden, daß sie chem. reaktionsfähig und verbindungsfähig für Elektronen, d. h. dissoziationsfähig werden.

R. Kremann und R. Ehrlich[1] fassen die Frage nach den Hydraten in wäss. Lgg. allgemeiner auf und beschäftigen sich mit der Fortexistenz von Molekülverbb. und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande. Wenn diese Molekülverbb. in ihren Schmelzen oder in Lsgg. einer ihrer Komponenten fortbestehen, so muß auch ein Gleichgewicht zwischen den Molekülverbb. und ihren Diss-produkten, den Komponenten, bestehen. Mit steigender Temp. verschiebt sich das Gleichgewicht allmählich zugunsten der diss. Anteile. Tritt bei der Bildung von Molekülkomplexen aus den Bestandteilen eine Änderung des spez. Vol. ein, so muß die Konz-Vol-kurve ein Maximum oder ein Minimum aufweisen. Tritt bei Temp-änderung eine Gleichgewichtsverschiebung ein, so muß der Ausdehnungskoeff. ein additives Verhalten in solchen Zuständen zeigen, in denen die Verb. völlig zerfallen ist. Mischt man z. B. H_2O und H_2SO_4, so zeigen die Ausdehnungskoeff. der Mischungen ein Maximum bei der Mischung $H_2SO_4 \cdot H_2O$, so daß man auch in der wäss. Lsg. die Existenz dieses Hydrates annehmen muß. Ferner zeigt die Reibungskurve ein Maximum bei der Mischung $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Dieses Maximum flacht sich mit steigender Temp. immer mehr ab, da das Hydrat immer mehr zerfällt.

Neben der Vol-kontraktion, die bei den Schwefelsäure-Wassergemischen durch die Bildung des Hydrats verursacht wird, kann auch noch eine Vol-änderung auftreten, die durch den Lösevorgang als solchen bedingt ist und daher nicht oder nur wenig von der Temp. abhängt. Eine solche Vol-kontraktion ist z. B. beim Vermischen von Phenol und Anilin zu bemerken, wobei sich eine äqui-

1) W. Anz. **1907**. 156: W. Mon. **28**. 831.

Digitized by Google

mol. Verb. bildet, die aber schon bei etwas höheren Tempp. fast vollständig zerfallen ist, während die Vol-kontraktion dieselbe geblieben ist. Die Vereinigung von Phenol und Anilin geht also ohne merkliche Vol-änderung vor sich.

Die Bestimmung des Temp-koeff. der mol. Oberflächenenergie ergab, daß derselbe bei Mischungen von Bestandteilen, die nicht miteinander reagieren, annähernd additiv ist. Die Temp-koeff. der mol. Oberflächenenergie bei Phenol-Anilin und ähnlichen Verbb. machen es wahrscheinlich, daß diese Verbb. dicht über ihrem Schmelzpunkt schon zur Hälfte in ihre Komponenten zerfallen sind. Auch die Abhängigkeit des Minimums in den Konz-innere Reibungskurven von der Temp. deutet darauf hin, daß die Molekülverbb. in den Lsgg. mit steigenden Tempp. mehr und mehr verschwinden.

H. E. Armstrong hat im Verein mit mehreren Schülern seine Arbeiten über Vorgänge in Lsgg. zur Unterstützung und Festigung der Hydrattheorie fortgesetzt. So untersuchten Armstrong, J. V. Eyre, A. V. Hussy und W. P. Paddison[1] die Ausfällung von Chloriden aus Lsgg. durch Alkohol und Chlorwasserstoff. Die Vff. weisen darauf hin, daß Nernst zwar die Lsl-erniedrigung eines gelösten Salzes durch Anwesenheit eines zweiten gleichionigen zu erklären versucht hat, daß er aber die Lsl-verminderung durch nichtionisierbare neutrale Stoffe nicht weiter berücksichtigt hat, und sie bringen mehrere sorgfältige Lsl-bestimmungen von Alkalihalogeniden in Ggw. von HCl oder von Alkohol bei 25°. Sie gehen von der Annahme aus, daß ein Molekül NaCl auch in den Lsg-mittelgemengen stets dieselbe Anzahl von Molekülen Wasser zur Lsg. erfordere. Wenn die Lsl. geringer sei, dann stehe weniger Wasser zur Verfügung und sei von dem hinzugefügten Fällungsmittel zur Hydratation verbraucht worden.

Lösungsmittel H_2O	Lösungsmittel C_2H_5OH	In 1000 g H_2O sind gelöst	Verhältnis von Molekülen H_2O zu Molekülen des gelösten Stoffes	Molekulare Hydratation des Fällungsmittels
1000 g	—	361,40 g NaCl	6,18	—
1000 „	+ 1/4 Mol	356,35 „ „	6,09	3,12
1000 „	+ 1/2 „	352,25 „ „	6,02	2,82
1000 „	+ 1 „	344,20 „ „	5,88	2,64
1000 „	+ 2 „	331,55 „ „	5,66	2,29
1000 „	+ 5 „	295,30 „ „	5,04	2,03

1) Proc. Roy. Soc. Lond. **79**. A, 564.

Digitized by Google

Lösungsmittel H_2O	C_2H_5OH	In 1000 g H_2O sind gelöst	Verhältnis von Molekülen H_2O zu Molekülen des gelösten Stoffes	Molekulare Hydratation des Fällungsmittels
1000 g	—	359,75 g KCl	4,83	—
1000 „	+ 1/4 Mol	353,85 „ „	4,75	3,59
1000 „	+ 1/2 „	346,25 „ „	4,64	4,15
1000 „	+ 1 „	333,80 „ „	4,48	4,01
1000 „	+ 2 „	315,60 „ „	4,23	3,40
1000 „	+ 5 „	258,90 „ „	3,47	3,11
1000 g	—	395,1 g NH_4Cl	7,39	—
1000 „	+ 1/4 Mol	395,9 „ „	7,40	— 0,46
1000 „	+ 1/2 „	390,6 „ „	7,30	1,27
1000 „	+ 1 „	387,0 „ „	7,24	1,14
1000 „	+ 3 „	371,2 „ „	6,94	1,12
1000 „	+ 5 „	358,7 „ „	6,70	1,02
1000 g	—	688,35 g NaBr	5,78	—
1000 „	+ 1/4 Mol	683,9 „ „	5,75	1,40
1000 „	+ 1/2 „	669,3 „ „	5,62	3,12
1000 „	+ 1 „	652,2 „ „	5,48	2,91
1000 „	+ 3 „	591,15 „ „	4,97	2,61
1000 „	+ 5 „	550,0 „ „	4,62	2,24
1000 g	—	1487,9 g KJ	8,96	—
1000 „	+ 1/4 Mol	1481,5 „ „	8,92	0,97
1000 „	+ 1/2 „	1471,0 „ „	8,87	1,27
1000 „	+ 1 „	1449,3 „ „	8,73	1,47
1000 „	+ 3 „	1383,6 „ „	8,32	1,30
1000 „	+ 5 „	1337,2 „ „	8,06	1,12
H_2O	HCl			
1000 g	—	396,50 g NH_4Cl	7,41	—
1000 „	+ 1/4 Mol	384,9 „ „	7,19	6,47
1000 „	+ 1/2 „	368,48 „ „	6,88	7,85
1000 „	+ 1 „	341,1 „ „	6,38	7,75
1000 „	+ 5 „	174,24 „ „	3,25	6,9
1000 g	—	362,24 g NaCl	6,19	—
1000 „	+ 1/4 Mol	340,7 „ „	5,93	12,58
1000 „	+ 1/2 „	328,93 „ „	5,62	10,19
1000 „	+ 1 „	297,45 „ „	5,08	9,91
1000 „	+ 5 „	89,38 „ „	1,54	8,34
1000 g	—	360,21 g KCl	4,83	—
1000 „	+ 1/4 Mol	338,96 „ „	4,54	13,01
1000 „	+ 1/2 „	323,15 „ „	4,33	11,42
1000 „	+ 1 „	288,65 „ „	3,87	11,03
1000 „	+ 3 „	172,05 „ „	2,30	9,71
1000 „	+ 5 „	87,10 „ „	1,10	8,42

Digitized by Google

Aus diesem Versuchsmaterial ergibt sich, daß geringe Mengen des Fällungsmittels meistens eine beträchtlichere Wirkung haben als größere Mengen. Die Vff. erklären dies damit, daß die Hydratation des Fällungsmittels in den verd. Lsgg. am stärksten ist. Den Versuch, diese Ergebnisse als Argument gegen die Diss-theorie zu benutzen, kann der Berichterstatter nicht als gelungen betrachten, da die Nernstsche Theorie der Lsl-beeinflussung sich nur auf gewisse Fälle bezieht, wo sie auch quantitativ stimmt, und die übrigen Fälle als nicht dazu gehörig gar nicht in den Kreis der Betrachtung zieht.

In der nächsten Abhandlung untersuchen Armstrong und R. Whymper[1] die invertierende Wirkung von HNO_3 in Ggw. von Nitraten, analog wie R. J. Caldwell die Inversion des Rohrzuckers durch HCl in Ggw. von Chloriden näher betrachtet hatte. Da die Ggw. dieser Neutralsalze beschleunigend wirkt, so nehmen die Vff. wiederum eine Hydratation der Chloride und Nitrate an, wodurch eine scheinbare Konz-vermehrung des Rohrzuckers und der Säure und damit eine Erhöhung der Inversionskonstt. stattfindet.

Auch bei der Esterhydrolyse bewirken die Chloride und Nitrate nach Armstrong und J. A. Watson[2] eine Konz. des Esters und der hydrolysierenden Säuren. Die berechneten Hydratzahlen der Salze sind indessen kleiner als die aus der Rohrzuckerinversion berechneten, so daß sich die Vff. gezwungen sehen, ebenso wie Arrhenius noch einen spez. verzögernden Einfluß der Salze auf die Esterkatalyse annehmen und die Frage der Neutralsalzwirkung wieder auf ihren alten Punkt zurückgeschoben ist.

In der letzten Abhandlung dieser Reihe fassen Armstrong und R. J. Caldwell[3] noch einmal die Ergebnisse dieser Versuche zusammen und behaupten, daß die Inversion und die Esterverseifung nicht durch Wasserstoffionen erfolgen könne, weil die Enzyme dies ebenfalls tun und doch nicht merklich ionisiert sind. Indessen verlangt doch die elektrolytische Diss-theorie nirgends, daß derartige Katalysen nur durch Ionen bewirkt werden. Ebensowenig kann es der Berichterstatter als einen Widerspruch gegen die Diss-theorie und als einen Beweis für die Hydratationstheorie betrachten, daß die Lsl. von Salzen auch durch Nichtelektrolyte beeinflußt wird. Zum Schluß berechnen die Vff. den Hydratationsgrad der versch. Salze nach den versch. Methoden, wobei aber erhebliche Differenzen herauskommen. Da das Lsg-mittel Wasser wahrscheinlich teilweise poly-

1) Proc. Lond. R. Soc. **79**. A, 576.
2) Ib. **79**. A, 579.
3) Ib. **79**. A, 586.

Digitized by Google

merisiert ist, so wird durch die Hydratation und den Verbrauch der einen Molekülgruppe das Gleichgewicht $(H_2O)_n \rightleftarrows n\,H_2O$ verschoben. Um schließlich den Vorgang der Elektrolyse ohne Annahme einer elektrolytischen Diss. zu erklären, modifizieren die Vff. die Grotthussche Hypothese. Wie allerdings dann die beobachteten Konz-änderungen im Elektrolyten zustande kommen, bleibt dem Berichterstatter dunkel.

Erwähnt seien zum Schluß noch die mißbilligenden Äußerungen Armstrongs über den heutigen Gebrauch und Inhalt des Begriffes „Ion", der mit dem Faradayschen nichts mehr gemeinsam habe, und die Einführung des Wortes „Monade" für nicht polymerisierte Molekeln.

Auch H. C. Jones ist unermüdlich in der Herbeischaffung von Versuchsmaterial, um die Hydratationstheorie zu stützen. Er erinnert in Gemeinschaft mit H. S. Uhler[1] daran, daß die wasserfreien Cu- und Co-Salze eine andere Farbe haben als die wasserhaltigen und daß die Farbe der gelösten Salze sich nach der Seite der wasserfreien verschiebt, wenn man den Lsgg. Stoffe hinzufügt, die sich leicht und stark hydratisieren. Versuche, die mit dem Spektroskop an Lsgg. von $CoCl_2$, $CuCl_2$ und $CuBr_2$ vorgenommen wurden, zeigten eine entsprechende Änderung und Wanderung der Absorptionsstreifen im Spektrum dieser Lsgg. bei Zusatz von $CaCl_2$, $CaBr_2$ und $AlCl_3$. Auch die Lsgg. der Co- und Cu-Salze in wasserfreien org. Lsgmitteln zeigten entsprechende Absorptionsstreifen und deren Veränderungen beim Zusatz von Wasser infolge fortschreitender Hydratation der gelösten Salze.

In Gemeinschaft mit J. N. Pearce bringt Jones[2] dann noch, eine Anzahl von Gefrierpunktsbestimmungen und Leitf-messungen an $CaCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, NaBr, HCl, HNO_3 und H_2SO_4 in den Konzz. 0,01 bis 2,00 n, die aber gegenüber der Arbeit von W. Biltz[3] keinen merklichen Fortschritt bedeuten. Ebenso wie Biltz sucht auch Jones aus den Abweichungen der Gefrierpunktskurve Schlüsse auf die Hydratation der gelösten Salze zu ziehen.

An dieser Stelle sei auch die Antwort von W. Biltz[4] auf die Prioritätsansprüche Jones erwähnt. Biltz hebt nochmals hervor, daß er als erster die Möglichkeit der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei Annahme von Hydraten in wäss. Lsgg. gezeigt hat und

1) Am. Chem. J. **37**. 126, 207, 244.
2) Ib. **38**. 683.
3) Z. physik. Chem. **40**. 185 (1902).
4) Ib. **58**. 250.

Digitized by Google

daß er als erster auf den Zusammenhang zwischen Kristallwassergehalt und Gefrierpunktsanomalie hingewiesen hat.

J. Ch. Philip[1] geht von dem Einfluß von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf die Lsl. von wenig lsl. Gasen in Wasser aus, um die Frage von Hydraten in Lsgg. zu lösen. Bewirkt ein gelöster Stoff keine Änderung der Lsl. des Gases, so verbraucht er auch kein Wasser zur Hydratation. Philip macht dann ebenso wie Armstrong und seine Mitarbeiter die Annahme, daß im Falle der Hydratation des gelösten Stoffes das hierbei verbrauchte Wasser kein Gas mehr lösen kann, daß also eine Verringerung der Lsl. eintreten muß. Philip benutzt die Versuchsergebnisse von Knopp[2] und Steiner[3] über die Lsl. von H_2 in Lsgg. von Chloralhydrat, KCl, NaCl, $BaCl_2$ und Rohrzucker. Nur das Chloralhydrat ist indifferent und daher als nicht hydratisiert zu betrachten. Die berechneten Mol-hydratationen hängen von der Konz. ab und steigen merkwürdigerweise mit derselben.

S. M. Johnston[4] bestimmte die Siede- und die Gefrierpunkte von konz. wäss. Lsgg. und maß dazu die Leitff. bei 100°, um die Diss-grade daraus zu berechnen. Aus den Anomalien der Siedekurve schließt Vf. auf Hydratation des gelösten Stoffes, sei es daß die Ionen, oder der nichtdiss. Anteil Wasser angelagert hat.

Hydrolyse. — A. Werner hat seine hier schon wiederholt[5] dargelegte Valenztheorie weiter ausgebaut und ist dabei zu einer Theorie der Hydrolyse gelangt, die von der Arrheniusschen etwas abweicht. Auch P. Pfeiffer[6] bringt einen Beitrag zur Wernerschen Theorie der Hydrolyse und legt hierbei die Unterschiede von der Arrheniusschen ausführlich an dem einfachen Falle dar, daß das Salz fast völlig elektrolytisch diss. ist und daß die Säure des Salzes zu den starken gehört. „Nach der neuen Theorie ist die Hydrolyse eines Metallsalzes, welches als Aquometallsalz aufgefaßt wird, folgendermaßen zu formulieren: $MeOH_2)X = MeOH + HX$, oder als Ionenrk. geschrieben: $MeOH_2)^{\cdot} \rightleftarrows MeOH + H^{\cdot}$, d. h. die Hydrolyse wird bedingt durch eine gewisse Zerfalltendenz des Aquometallions in Hydroxokörper und Wasserstoffion; sie wird begrenzt

1) Proc. Chem. Soc. **23**. 85; J. Chem. Soc. Lond. **91**. 711.
2) Z. physik. Chem. **48**. 97 (1904).
3) Ann. Phys. (3) **52**. 275 (1895).
4) Edinburgh Trans. (1) **45** 855; Nature **75**. 623.
5) Dieses Jahrb. **12**. 87 (1905); **13**. 77 (1906).
6) Berl. Ber. **40**. 4036.

Digitized by Google

durch die Tendenz der Bruchstücke, wieder zu vereinigen. Das Massenwirkungsgesetz gibt für dieses Hydrolysengleichgewicht den folgenden Ausdruck: $\frac{c_{MeOH} \cdot c_H}{c_{MeOH_2}} = k_{Hydr.}$, wobei, wie leicht ersichtlich, die Konst. $k_{Hydr.}$ identisch ist mit der $k_{Hydr.}$ der Arrheniusschen Gleichung. Da nun $c_H \cdot c_{OH} = k_{H_2O}$ ist, so haben wir $\frac{c_{MeHO}}{c_{MeOH_2} \cdot c_{OH}} = k_{H_2O} = k_{Hydr.}$ Nun ist aber $\frac{c_{MeOH_2} \cdot c_{OH}}{c_{MeOH}}$ gar nichts anderes als die Konst. für das Gleichgewicht $MeOH + H_2O \rightleftarrows MeOH_2)' + (OH)'$, welches in der wäss. Lsg. des Hydroxokörpers vorhanden ist und die basische Rk. desselben bedingt. Diese Konst. fällt zusammen mit der k_{Base} der Arrheniusschen Formel, sodaß sich schließlich die folgende Beziehung ergibt: $\frac{k_{H_2O}}{k_{Base}} = k_{Hydr.}$

Wir erhalten also nach der üblichen und nach der neuen Auffassung der Hydrolyse denselben mathematischen Ausdruck für die Beziehungen der Hydrolyse eines Metallsalzes zu der Diss. des Wassers und der Stärke der dem Salz zugrunde liegenden Base — wohl ein Zeichen, daß unsere Auffassung der Hydrolyse auch auf die schon quantitativ durchgearbeiteten Fälle angewandt werden kann, ohne daß man zu befürchten braucht, mit den abgeleiteten quantitativen Beziehungen in Widerspruch zu geraten.“ „Nach Arrhenius ist vor allem die Diss. des Wassers ein maßgebender Faktor für die Hydrolyse; sie bedingt, daß Hydroxylionen vorhanden sind, die sich mit den Metallionen zu Hydroxyden vereinigen können. Es findet nach ihm eine Konkurrenz der Wasserstoff- und der Metallionen um die Hydroxylionen statt; hierdurch wird die Hydrolyse in quantitativer Beziehung bestimmt. Nach der neuen Auffassung hingegen hat die Diss. des Wassers mit dem Verlauf der Hydrolyse nichts zu tun. Vielmehr wird dem Metallhydration eine gewisse Disstendenz in Metallhydroxyd und Wasserstoffion zugeschrieben; der Zerfall erfolgt so lange, bis demselben durch die Vereinigungstendenz der beiden Komponenten zum Metallhydration das Gleichgewicht gehalten wird. Trotzdem nun aber nach der neuen Theorie Hydrolyse der Metallsalze und Diss. des Wassers nicht in direkter Abhängigkeit voneinander stehen, können nach obigem diese beiden Größen in mathematische Beziehung zueinander gebracht werden. Dieses Faktum wird dadurch ermöglicht, daß in der Gleichung als dritte Größe, gewissermaßen als Bindeglied, die Stärke der basischen Natur des Hydroxokörpers vorkommt, für welche ja, wie oben aus-

Digitized by Google

einandergesetzt worden ist, sowohl die Tendenz der Bildung des Aquometallions aus den Komponenten, wie auch die Diss. des Wassers wesentliche Faktoren sind. Nach der Arrheniusschen Theorie ist hingegen das Zustandekommen des basischen Charakters des Metallhydroxyds unabhängig von der Diss. des Wassers, nach ihr kommt einfach dem Metallhydroxyd eine bestimmte Diss-tendenz in Metallion und Hydroxylion zu. Man sieht also, daß die beiden Theorien ganz wesentlich voneinander differieren.

Aus der neuen Auffassung der Hydrolyse der Schwermetallsalze ergibt sich noch folgende Konsequenz. Je größer die Hydrolyse ist, je größer ist die Tendenz des Aquometallions, zu zerfallen, je geringer ist also das Bindungsvermögen des Wasserstoffions für den betreffenden Hydroxokörper. Umgekehrt, je geringer die Hydrolyse ist, je größer ist das Additionsbestreben des Wasserstoffions. Die Kenntnis der Stärke der Hydrolyse gibt uns also Aufschluß über die komplexbildende Tendenz des Wasserstoffions gegenüber Hydroxometallverbb. Die reziproke Hydrolysenkonst. können wir geradezu Komplexbildungskonst. bezeichnen. Nun lassen sich die Betrachtungen über die Hydrolyse der Aquosalze (Oxoniumsalze) direkt auf entsprechenden Verhältnisse bei den Ammoniumsalzen und analogen Verbb. übertragen. Auch hier werden wir die Hydrolyse als einen Diss-vorgang auffassen können, z. B. die des Ammoniumions als einen partiellen Zerfall desselben in Wasserstoffion und ein Ammoniakmolekül. Demnach ist auch bei den Ammoniumsalzen die reziproke Hydrolysenkonst. direkt ein Maß für die komplexbildende Kraft des Wasserstoffions gegenüber Ammoniak, resp. Aminen. Da nun sowohl bei Ammoniumsalzen, wie auch bei Metallsalzen die Hydrolyse schon in vielen Fällen zahlenmäßig festgelegt ist, so sehen wir, daß wir über die komplexbildende Tendenz des Wasserstoffions gegenüber stickstoff- und sauerstoffhaltigen Molekülen schon weitgehend orientiert sind.“ Auf Grund der Theorie der additiven Salzbildung sucht Pfeiffer auch das tautomere Verhalten gewisser Schwermetallhydroxyde, wie Zinkhydroxyd, Aluminiumhydroxyd zu erklären. Es gibt nach dieser Theorie Metallhydroxyde, welche Wasserstoffionen addieren unter Bildung von pos. geladenen Aquometallionen, ferner solche, die Hydroxylionen aufnehmen unter Bildung von neg. geladenen Polyhydroxometallionen:

$MeOH + H^{\cdot} \rightarrow MeOH_2)^{\cdot}$, bezw. $MeOH + OH' \rightarrow MeOH_2)'$.

„Wir können uns nun sehr gut denken, daß es Metallhydroxyde gibt, bei denen beide Funktionen gleichzeitig ausgeprägt sind, die also die Tendenz haben, sowohl Wasserstoffionen wie auch Hydroxyl-

Digitized by Google

ionen anzulagern. Solche Metallhydroxyde würden dann gerade dasjenige Verhalten zeigen, welches wir amphoter nennen. Auf diese Weise läßt sich z. B. ohne jede Schwierigkeit die amphotere Natur des Zinkhydroxyds erklären. Die Salzbildung mit Säuren wird darin bestehen, daß sich die Wasserstoffionen derselben an die Hydroxylgruppen addieren, unter Bildung von Zinkhydrationen:

$$Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H^{\cdot}\\H^{\cdot}\end{matrix} \rightarrow Zn\begin{matrix}OH_2)^{\cdot}\\OH_2)^{\cdot}\end{matrix}$$

während die Salzbildung mit Alkalien darauf beruhen wird, daß sich eine oder mehrere Hydroxylionen an das Zinkhydroxyd anlagern:

$$Zn\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + (OH)' \rightarrow [Zn(OH)_3]'.$$

Die Abhandlungen A. Werners[1] zur Theorie der Hydrolyse sind ausschließlich org. Natur und sollen daher hier nur erwähnt werden. Indessen sei noch auf seine neue Theorie der Basen hingewiesen[2], nach der zwischen Anhydrobasen und Aquo- oder wirklichen Basen zu unterscheiden ist. Eine Anhydrobase ist jede Verb., die sich mit Wasser zu einem in wäss. Lsg. in ein komplexes pos. Ion und in Hydroxylionen dissoziierendes Hydrat verbindet, wie z. B. NH_3, PH_3. Aquobasen oder kurzweg Basen sind alle Wasseradditionsverbb., die in wäss. Lsg. Hydroxylionen abdiss., wie z. B. NH_4OH, PH_4OH.

Um die Hydrolyse von Salzen in wäss. Lsgg. festzustellen, hat H. G. Denham[3] die Wasserstoffionenkonzz. der Lsgg. elektromotorisch gegen eine Kalomelelektrode gemessen. Die angewendete Kette Pt_{H_2} | Salzlsg. | gesättigte $NH_4 \cdot NO_3$-Lsg | Kalomelelektrode eignet sich vorteilhaft zur Bestimmung von sehr geringen Wasserstoffionenkonzz., da noch $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ nachweisbar ist. Die konz. Ammoniumnitratlsg. diente zur Eliminierung der Fl-potentiale. Aus der H-Ionenkonz. berechnet Denham die Hydrolysierungskonst. und findet sie beim Anilinchlorhydrat bei 25° zu $0{,}216 \cdot 10^{-4}$, beim Ammoniumchlorid zu $0{,}31 \cdot 10^{-9}$, so daß NH_3 eine 70000mal stärkere Base ist als Anilin. Für eine Lsg. des blauen Chromichlorids ergab sich die hydrolytische Konst. zu $k = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$ und zwar verläuft die Hydrolyse nach der Gleichung $CrCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows CrCl_2(OH) + H^{\cdot}$ und weiter nach $CrCl^{\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftarrows CrCl(OH)_2 + 2H^{\cdot}$. Für die Hydrolyse des Aluminiumchlorids nach dem Schema $AlCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows AlCl_2(OH) + H^{\cdot}$ wurde $k = 0{,}51 \cdot 10^{-4}$ gefunden, so daß Aluminiumhydroxyd 1,6mal

1) Berl. Ber. **40**. 272, 468, 2614, 4085, 4093.
2) Ib. **40**. 4133.
3) J. Chem. Soc. **93**. 41; Proc. Chem. Soc. **23**. 260.

Digitized by Google

so basisch ist als Chromhydroxyd. Die hydrolytische Konst. des Thallosulfats ist $k = 0{,}16 \cdot 10^{-3}$. Bei Lsgg. von Zn-, Mg-, Th-, Co- und Ni-Salzen ändern sich die Wasserstoffionenkonzz. allmählich, so daß man eine veränderliche hydrolytische Spaltung annehmen muß. Diese Veränderung ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Metallhydroxyd oder das basische Salz in den kolloidalen Zustand übergeht. Die hydrolytische Konst. des Nickelsulfats $k = 0{,}11 \cdot 10^{-12}$ ist größer als die des Kobaltsulfats $k = 0{,}44 \cdot 10^{-14}$. Dabei ist zu bemerken, daß das Potential des Co höher ist als das des Ni. Für $NiCl_2$ ergab sich $k = 0{,}30 \cdot 10^{-5}$.

Die Beziehung zwischen der Hydrolyse der Salze der Isonitrosoketone und ihren Affinitätskoefff. hat H. Lundén[1] untersucht. Er geht von der Annahme aus, daß eine Substanz bei anomaler Hydrolyse noch keine Pseudosäure oder -base zu sein brauche und bestimmt die Hydrolyse des Isonitrosomethylpyrazolons und des Isonitrosoacetons. Aus Leitf-messungen ergibt sich für die erste Substanz $K_a \cdot 10^6$ bei 15° zu 0,88, bei 25° zu 1,17 und bei 40° zu 1,70. Beim Isonitrosoaceton wurde K_a bei 25° nach der Verseifungsmethode zu $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ gefunden, während die Messung der Leitf. den Wert $3 \cdot 10^{-9}$ lieferte. In beiden Fällen wurde die Hydrolyse völlig normal gefunden. Der Vf. bestimmte ferner die Diss-konstt. des Ammoniumhydroxyds bei 15° zu $1{,}71 \cdot 10^{-5}$, bei 25° zu $1{,}89 \cdot 10^{-5}$, bei 40° zu $2{,}03 \cdot 10^{-5}$, der Essigsäure bei 15° zu $1{,}857 \cdot 10^{-5}$, bei 25° zu $1{,}856 \cdot 10^{-5}$ und bei 40° zu $1{,}806 \cdot 10^{-5}$, des Anilins bei denselben Tempp. zu $3{,}06 \cdot 10^{-10}$, $4{,}57 \cdot 10^{-10}$ und $7{,}56 \cdot 10^{-10}$. Vf. berechnet u. a. auch die Neutralisationswärme des Anilins bei 20° zu 7110 cal und die Diss-wärme zu —6700 cal. Die Diss-wärme der Essigsäure berechnet er bei 20° zu 0 cal und bei 32,5° zu 340 cal, die des NH_3 bei 20° zu —1700 cal, bei 32,5° zu —900 cal. Für das Isonitrosomethylpyrazolon wurde die Diss-wärme bei 28° zu —4600 und die Neutralisationswärme zu +8900 cal berechnet.

Zum Schluß seiner inhaltreichen Abhandlung polemisiert Lundén gegen die Theorie der Pseudosäuren von Hantzsch und deren Kriterien.

Um zu entscheiden, ob der Einfluß des Alkohols auf gewisse schwache Säuren, die dadurch titrierbar werden, auf Komplexbildung oder auf Zurückdrängung der Hydrolyse zurückzuführen ist, hat A. Vesterberg[2] die Hydrolyse von Anilinchlorhydrat und -acetat,

1) J. chim.-phys. 5. 145.

2) Arkiv för Kemi, Mineral. och Geol. 2. Nr. 37, Seite 1.

Digitized by Google

von Harnstoffchlorhydrat und -acetat und von Natriumphenolat in Alkohol-Wassergemischen bei 18° durch Leitf-messungen untersucht. Es ergab sich, daß der Hydrolysengrad des Anilinacetats in ein und demselben Lsg-mittel von der Konz. fast unabhängig ist, wie es die Theorie auch fordert. Andererseits ist die Hydrolyse in Alkohol-Wassergemischen stärker als in Wasser allein, was wohl dadurch zu erklären ist, daß die Diss-konstt. der Säuren durch den Alkoholzusatz noch mehr verkleinert werden. In 80proz. Alkohol ist z. B. die Diss-konst. der Essigsäure bei 18° $2{,}4 \cdot 10^{-7}$, in 50proz. Alkohol $30 \cdot 10^{-7}$ und in 30proz. Alkohol $69 \cdot 10^{-7}$. Harnstoffacetat erleidet in 80proz. Alkohol fast vollständige Hydrolyse. In demselben Lsg-mittel ist Anilinchlorhydrat stärker hydrolysiert als in Wasser, während es bei dem Harnstoffchlorhydrat gerade umgekehrt ist. Die Reihenfolge der Stärke der Säuren und Basen kann demnach in Wasser eine andere sein als in Alkohol-Wassergemischen.

Die bekannte Tatsache, daß aus Ammoniumsalzen in wäss. Lsgg. durch Hydrolyse Säure abgespalten wird, benutzt S. E. Moody[1], um aus seinem Jodid-Jodatgemisch Jod abzuspalten. Beim Kochen der Lsg. erreicht er so eine vollständige Zers. des Ammoniumsalzes, da die entstehende freie Säure stetig verbraucht wird nach der Gleichung $3\,H_2SO_4 + 5\,KJ + KJO_3 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,J$. Bemerkenswert ist, daß die unter gleichen Bedingungen zur Hydrolyse des Chlorides erforderliche Zeit geringer ist als die für die Hydrolyse des Sulfates. Ein näheres Eingehen auf den Grad der Hydrolyse fehlt vollständig.

Zur Bestimmung des Hydrolysengrades von Lsgg. von Natriumphenolat wenden A. Naumann, W. Müller und E. Lantelme[2] ein Destillationsverfahren an. Sie destillieren aus einer größeren Menge Destillationsfl., die durch zufließendes Wasser stets auf demselben Volum gehalten wird, kleine Mengen Destillat ab und bestimmen darin den Phenolgehalt. Andererseits wird der Versuch unter denselben Bedingungen mit reinen Phenollsgg. ausgeführt. Durch Vergleich ergibt sich der Gehalt der Natriumphenolatlsg. an freiem Phenol. Es entspricht diese Methode dem Verteilungsverfahren, nur daß der eine hydrolysierte Bestandteil sich nicht zwischen zwei flüssigen Phasen verteilt, sondern zwischen Fl. und Dampfraum.

Der Vollständigkeit und der Merkwürdigkeit halber sollen zum Schluß dieses Kapitels noch die Betrachtungen A. Rosenstiehls[3]

1) Z. anorg. Chem. **52**. 281.
2) J. pr. Chem. (2) **75**. 65.
3) C. r. **144**. 1284; Chemikerz. **31**. 983; **32**. 160; Bull. soc. chim. (4) **1**. 879.

Digitized by Google

über die Hydrolyse erwähnt werden. Sie zeigen, daß die Entw. der physik. Chemie in Frankreich teilweise ohne jeden Einfluß geblieben ist. Rosenstiehl nimmt an, daß die Salze beim Auflösen in Wasser wieder in Säuren und Basen zerfallen, ebenso wie die Ester in wäss. Lsg. wieder in Säuren und Alkohol gespalten werden. Von den sich schnell hydrolysierenden Stoffen, den Stenolyten, sind die langsam zerfallenden, die Bradolyten, zu unterscheiden.

Wie Rosenstiehl die häufig so grundversch. Wärmetönungen beim Neutralisieren einer Säure und beim Auflösen des entsprechenden Salzes zu erklären gedenkt u. ä. m., ist dem Berichterstatter dunkel geblieben. Keinesfalls wird aber die Ionentheorie unnötig, wie Rosenstiehl auf Grund seines Gedankens annimmt.

Das Gebiet der Chromichloride ist bisher trotz vielfacher Bearbeitung noch recht dunkel und widerspruchsvoll geblieben. Daher sind die quantitativen Studien von N. Bjerrum[1] als wesentliche Fortschritte zu begrüßen. In einer ersten Studie beschäftigt er sich mit der Hydrolyse und der Umwandlungsgschw. der grünen und der blauen Chromichloride. Das grüne Salz oder das Dichlorochromichlorid wurde durch Kochen von 100 g Chromsäure mit 750 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler, Eindampfen der grünen Lsg., Ausfällen der mit wenig H_2O versetzten Lsg. durch Einleiten von HCl und Zusatz von Äther dargestellt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure-Äther, Aceton und Äther gewaschen und im Vakuum über 80proz. H_2SO_4 getrocknet. Das blaue Chromichlorid wurde aus einer Lsg. von 40 g Chrominitrat in 40 g H_2O und 40 ccm 38proz. Salzsäure durch Einleiten von HCl gefällt.

Die Hydrolyse wurde auf elektromotorischem Wege und durch Leitf-messung festgestellt.

Hydrolyse des blauen Chromichlorids.

Temp.	Hydrol.-Konst. K	Diss-grad in 0,1 mol. Lsg.	0,01 mol. Lsg.	0,001 mol. Lsg.
0°	$0{,}22 \cdot 10^{-4}$	0,015	0,046	0,138
25°	$0{,}98 \cdot 10^{-4}$	0,031	0,094	0,267
50°	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	0,057	0,168	0,437
75°	$10{,}3 \cdot 10^{-4}$	0,096	0,283	0,623
100°	$26{,}4 \cdot 10^{-4}$	0,150	0,398	0,774

Die Hydrolyse verläuft nach der Gleichung $CrCl_3 + H_2O \rightleftarrows CrCl_2OH + HCl$ und gehorcht dem Massenwirkungsgesetz. Das

1) Z. physik. Chem. **59**. 336.

Digitized by Google

Hydrolysenprodukt $CrCl_2OH$ wird auch gebildet, wenn ein Äqu. NaOH zu einer Lsg. von blauem Chromichlorid gegeben wird. Es ist in H_2O lsl., von grüner Farbe und wird langsam beim Stehen umgebildet. Setzt man mehr NaOH hinzu, so wird die entsprechende Menge $Cr(OH)_3$ ausgefällt. Verd. Chromichloridlsgg. werden beim Erwärmen oder beim Zusatz von Na-Acetat grün, da dieses grüne Hydrolysenprodukt $CrCl_2OH$ in größeren Mengen gebildet wird. Wenn man dann sofort abkühlt, ehe das unbeständige $CrCl_2OH$ sich weiter umbildet, oder auch HCl hinzufügt, so wird das blaue Chromichlorid zurückgebildet.

Die Hydrolyse des grünen Dichlorochromichlorids wurde elektromotorisch und durch Leitf-messungen bestimmt. Die Hydrolysenkonst. ergab sich zu $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ und $3{,}25 \cdot 10^{-6}$, so daß also das grüne Chlorid viel weniger hydrolysiert ist als das blaue. Es enthält bei derselben molaren Konz. nur $^1/_7$ bis $^1/_5$ der Säuremenge in blauem Chlorid.

Bjerrum untersuchte nun weiter die Gschw. der Umwandlung des grünen Dichlorochromichlorids in das blaue Chlorid in verd. Lsg. durch Verfolgung der Änderung der Leitf. Bei dieser Umwandlung muß man das intermediäre Auftreten des Monochlorochromichlorids annehmen, das sich dann zum blauen Chromichlorid umbildet. Säuren verzögern diese Rkk. Es liegt also eine Folgerk. nach dem Schema $(Cl_2Cr)Cl \xrightarrow{k_1} (ClCr)Cl_2 \xrightarrow{k_2} CrCl_3$ vor. Die beiden Gschw-konst. k_1 und k_2 hängen bei 25° von der Konz. der freien Säure s' nach den Gleichungen $k_1 = 0{,}00272 + \frac{0{,}0000162}{s'}$ und $k_2 = 10^{-2}\left(\frac{31}{s'} + \frac{0{,}005}{(s')^2}\right)$ ab. Vf. berechnet dann mit Hilfe dieser Zahlen die Hydrolysenkonst. des Monochlorochromichlorids bei 25° zu $8 \cdot 10^{-6}$. Die angegebene Abhängigkeit der Umwandlungskonstt. von der Konz. der freien Säure deutet darauf hin, daß die Hydrolysenprodukte viel schneller als die Chloride selbst umgewandelt werden. Diese Annahme erklärt auch den großen Temp-quotienten, den die Umwandlungsgschw. besitzt (viermalige Vergrößerung für 10°). Denn mit höherer Temp. wächst nicht nur die Gschw. der Umwandlung der Hydrolysenprodukte, sondern auch ihre Konz.

In einer zweiten Abhandlung[1] untersucht N. Bjerrum die Gleichgewichtsverhältnisse des Chromichlorids in konzentrierteren Lsgg. Während in verd. Lsgg. die Abspaltung des Chlors als Chlorion in den Chromichloriden bei 25° praktisch vollständig geschieht, wandeln sich in 1-molarer Lsg. nur ca. 82 % in das violette Chlorid um. In diesen

1) Z. physik. Chem. **59**. 581.

Digitized by Google

Lsgg. befinden sich beträchtliche Mengen des Monochlorochromichlorids, das vom Vf. dargestellt worden ist. Es ist grün, kristallinisch, äußerst zerfließlich und geht beim Stehen in das Dichlorochlorid über. Von den beiden andern Chloriden kann es durch seine Lsl. in einer Mischung von gleichen Volumen Äther und rauchender Salzsäure getrennt werden. Es ist derselbe Stoff, dessen Bildung als Zwischenprodukt zur Erklärung der Umwandlung des Dichlorochromidchlorids in verd. Lsg. notwendig war. Vf. führte eine Reihe von Bestimmungen der Mengenverhältnisse der drei Chloride in Lsgg. aus, die bis zur Erreichung ihres Gleichgewichtes gestanden hatten, und zeigte, daß das Gleichgewicht durch Konz- und Temp-änderung in der Richtung verschoben wird, wie es die Theorie fordert. Auch die Verschiebung des Gleichgewichtes durch den Zusatz versch. Salze und von Salzsäure ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz.

Zustand anorganischer Lösungen. — Die schon mehrere Male angegriffene Frage nach dem Zustande von wäss. Boraxlsgg. haben P. Mueller und R. Abegg[1] mit neuem Versuchsmaterial zu beantworten gesucht. Verd. Boraxlsgg. enthalten fast nur Monoborat und freie Borsäure gemäß der Gleichung $B_4O_7'' \rightarrow 2\,BO_2' + 2\,HBO_2$. In konzentrierteren Lsgg. geht diese Diss. wieder zurück unter Bildung von Polyboraten nach der Gleichung $BO_2' + n\,HBO_2 = H_n(BO_2)_{n+1}$, wobei n zu ermitteln ist und die Beständigkeit dieser Komplexe sowohl von der Temp. wie von der Konz. der Lsg. abhängt. Zur quantitaven Bestimmung der beteiligten Molekel- und Ionenarten dienten folgende Methoden: 1. der Gehalt an starken Kationen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ usw.) wurde alkalimetrisch bestimmt; 2. die gesamte, über die Äquivalenz mit den starken Kationen überschießende Borsäure wurde nach Zusatz von Glyzerin, Mannit u. dergl. titriert; 3. zur Kenntnis der freien Borsäure gelangten die Vff. durch Verteilung der Borsäure zwischen H_2O und Amylalkohol, in dem weder Mono- noch Polyborat lsl. ist. Die einzige, in dem Polyboratkomplex noch unbekannte Größe n läßt sich mittels des Massenwirkungsgesetzes ermitteln, da $[\text{freie Borsäure}]^n \cdot [\text{Monoborat}] : [\text{Polyborat}] = \text{konstant}$ sein muß. Wie die Auswertungen der Versuchsergebnisse zeigten, erhält man die größte Konstanz bei Annahme eines Tetraborates, so daß dieses wohl der Hauptmenge nach vorhanden sein dürfte. Daneben stehen aber sicherlich noch mehrere andere Komplexe im Gleichgewichte miteinander, und zwar auch schon in verd. Lsgg. Für diese Lsgg.

1) Z. physik. Chem. **57**. 513.

Digitized by Google

konnte gezeigt werden, daß die freie Borsäure durch Zusatz oder Entziehung von Borsäure wenig beeinflußt wird. Mit steigender Temp. wächst der Komplexzerfall stark an.

Im Verlauf der Untersuchung hatten sich auffallende Lsl-beeinflussungen der Borsäure in Amylalkohol durch Wasser gezeigt. Versetzt man nämlich mit Borsäure gesättigten, absoluten Amylalkohol mit einem Tropfen Wasser, so scheidet sich sofort Borsäure in größeren Mengen aus. Sie ist also in wäss. Amylalkohol erheblich weniger lsl. Diese Verhältnisse lassen sich durch Annahme von Verbb. des Lsg-mittels mit den gelösten Stoffen erklären, also des Amylalkohols mit Wasser und mit Borsäure. Macht man die Voraussetzung, daß die Masse der freien Komponenten gegenüber der der Verb. verschwindend klein ist, so ergibt sich aus Verteilungsversuchen zwischen Amylalkohol und NaCl-Lsgg. die Existenz eines Amylalkoholhydrats, und zwar wahrscheinlich eines Trihydrats. Sättigt man andererseits wäss. Amylalkohol mit Borsäure, so existiert in wasserreicheren Lsgg. dieses selbe Hydrat und eine Verb. von 2 Amylalkohol mit 1 Borsäure. Schließlich wurde das Verhalten der Borsäure gegen andere hydroxylhaltige Stoffe untersucht, indem die Lsl. von Borsäure in den wäss. Lsgg. von Milchsäure, Glyzerin, Mannit, Dulcit und von reinem Wasser bestimmt wurde, ferner die spez. Gewichte und die Azidität der mit Mannit versetzten Lsgg. gegen 1-n Natronlauge. Auch Lsgg. des Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohols wurden verwendet. Die Lsl-kurven der homologen Alkohole zeigen sämtlich ein Minimum, dessen Lage sich vom Methyl- zum Amylalkohol mit steigenden Alkoholkonzz. von reinem Wasser mehr und mehr entfernt. Bei den übrigen hydroxylhaltigen Komponenten wurden Hinweise auf die Existenz von Verbb. zwischen Borsäure und Amylalkohol aufgefunden. Die Temp-koeff. der gegenseitigen Lsl. bei den mit Wasser unvollständig mischbaren Alkoholen sind für die beiden Phasen von entgegengesetztem Sinne, so daß ein oberer kritischer Lsg-punkt vorliegen dürfte.

Aus einer experimentellen Arbeit von A. Altmann[1] über die Einwirkung von CO_2 auf wäss. Bleiacetatlsgg. sei erwähnt, daß Bleizuckerlsgg. amphoter reagieren. Über die Hydrolyse und die Gleichgewichtsverhältnisse in diesen Lsgg. werden nur einige Andeutungen, aber keine quantitativen Versuche gegeben.

Um einen Einblick in die Komplexbildung von Molybdänsäure mit anderen Säuren im gelösten Zustande zu gewinnen, haben E. Rim-

1) Z. anorg. Chem. 52. 219.

Digitized by Google

bach und C. Neizert[1] die Leitf. derartiger Mischungen bestimmt, und zwar wurden stets isohydrische Lsgg. miteinander gemischt, um die gegenseitige Beeinflussung des Diss-vermögens zu vermeiden. Es ergab sich, daß bei sämtlichen untersuchten Oxysäuren, aktiven und inaktiven (Glykol-, Mandel-, Milch-, Äpfel-, Zitronen-, Chinasäure) nach dem Mischen mit isohydrischen Molybdänsäurelsgg. nicht die arithmetisch berechnete Leitf. gefunden wurde, sondern daß sehr hohe, unter Umständen 300 % des Wertes übersteigende Leitf-änderungen eintreten, und zwar ausnahmslos im pos. Sinne. Steigerungen im gleichen Sinne bis zu 40 % weisen auch die Gemische der Molybdänsäure mit Arsen- und Phosphorsäure auf, wo Komplexbildung außer Frage steht. Die entstehenden komplexen Molybdänsäuren sind also in den untersuchten Fällen sämtlich bedeutend stärker diss. als ihre Komponenten. Setzt man an Stelle der Oxysäuren nun die entsprechenden nicht hydroxylierten Säuren (Essig-, Phenylessig-, Propion-, Bernstein-, Tricarballyl-, Oxalsäure), so bleibt auch bei diesen das Leitvermögen beim Mischen isohydrischer Lsgg. durchaus nicht unverändert, aber diese Änderungen sind verhältnismäßig klein, nicht größer als 10 %, und verlaufen mit Ausnahme der Propionsäure im Sinne der Leitf-abnahme. Analoge kleine Änderungen finden sich auch bei anorg. Säuren wie Bor-, Jod- und Chromsäure. In diesen Fällen ist Komplexbildung wenig wahrscheinlich.

Zu dieser Arbeit macht H. Großmann[2] einige kritische Bemerkungen und empfiehlt in den Fällen, in denen keine Erhöhung, bezw. eine Verminderung der Leitf. beobachtet wird, noch andere Untersuchungsmethoden heranzuziehen. Denn eine Verminderung der Leitf. beweist an und für sich noch nicht die Existenzunfähigkeit einer Komplexverb.

Zur Kenntnis des Zustandes der Chromate und der Chromsäure in wäss. Lsg. bringt E. Spitalsky[3] einen wichtigen Beitrag, indem er sowohl in sehr verd. als auch in konzentrieteren Chromatlsgg. die H·-Ionenkonzz. auf kinetischem Wege mittels der Bredig-Fränkelschen Diazoessigestermethode bestimmte. In verd. Chromsäurelsgg. ist die H·-Ionkonz. gleich der Konz. der Chromsäure selbst. Man muß also mit Ostwald schließen, daß die freie Chromsäure eine starke Säure von solcher Konstitution ist, daß auf 1 Chromatom 1 H·-Ion kommt, d. h. Dichromsäure, welche schon bei der Verd. $v = $ ca. 500 voll-

1) Z. anorg. Chem. **52**. 397.
2) Z. physik. Chem. **54**. 40.
3) Z. anorg. Chem. **54**. 265.

Digitized by Google

ständig in drei Ionen ($2\,H^{\cdot} + Cr_2O_7''$) diss. ist. Der äußerst kleine $H^{\cdot}$-Iongehalt der ebenfalls sehr verd. Kaliumdichromatlsgg. ließ sich nicht direkt bestimmen. Daraus kann man ersehen, daß auch das Kaliumdichromat das neutrale Salz der Dichromsäure ist, und daß die Abegg-Coxsche Betrachtung einer sehr verd. Kaliumdichromatlsg. als eines Gemisches aus äqu. Mengen CrO_4'' und CrO_3 nicht der Wirklichkeit entspricht. Denn Lsgg. von CrO_3 in H_2O müssen nach den kinetischen Versuchen des Vf. an der Chromsäure $H^{\cdot}$-Ion enthalten. Sehr verd. Kaliummonochromatlsgg. verhalten sich denjenigen der Chromsäure gegenüber als Alkalilsgg., indem das CrO_4''-Ion praktisch vollständig in das Cr_2O_7''-Ion unter Verbrauch einer äqu. Menge $H^{\cdot}$-Ion übergeht. Verd. Gemische von Chromaten, in welchen die freie Chromsäure noch im Überschusse ist, verhalten sich wie solche aus einer starken, ternär vollständig ionisierten, zweibasischen Säure (Dichromsäure) mit ihrem neutralen Salze (Dichromat). In konzentrierteren Kaliumdichromatlsgg. werden die Abweichungen von ihrem neutralen Charakter praktisch merklich; eine 0,1 mol. $K_2C_2O_7$-Lsg. enthält 0,00026 Mol $H^{\cdot}$-Ion pro Liter, was dem Spaltungsgrad von 0,13 % der Cr_2O_7-Konz. entspricht. Dieser steigt mit der Verd. so wenig, daß er bei einer Verd. von 0,017 Mol. $K_2Cr_2O_7$ nur 0,28 % beträgt. Diese Spaltung vollzieht sich nach dem Schema:

$$H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftarrows 2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot}.$$

Daneben scheinen aber noch andere Rkk. aufzutreten. Bildung und Zerfall von Polychromaten und von Chromsäureanhydrid ist nicht anzunehmen, wohl aber die Rk. $CrO_4'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HCrO_4'$, und in konz. Lsgg. in geringerer Menge: $HCrO_4' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2CrO_4$. Spitalsky berechnet die Gleichgewichtskonstt. $k_1 = \frac{[CrO_4'']^2 \cdot [H^{\cdot}]^2}{[Cr_2O_7'']}$ und $k_2' = \frac{[CrO_4''] \cdot [H^{\cdot}]}{[HCrO_4']}$ bei den Verdd., bei denen nur diese zwei Rkk. nebeneinander in Betracht kommen, zu $k_1 = 5{,}1 \cdot 10^{-12}$ und $k_2' = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$.

Zu einer etwas anderen Anschauung über den Zustand der gelösten Chromate und Bichromate kommt J. Lundberg[1] auf Grund seiner Untersuchungen über die Hydrolyse des Kaliummonochromates, die er auf kinetischem Wege nach der Äthylacetatkatalyse gemessen hat. Um die Menge des bei der Hydrolyse gebildeten Bichromats zu bestimmen, wurde Baryumnitrat hinzugegeben, worauf neutrales Baryumchromat ausfällt, und die dadurch sauer gewordene Lsg. mit Barytlauge titriert:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,Ba(NO_3)_2 + H_2O = 2\,BaCrO_4 + 2\,KNO_3 + 2\,HNO_3.$$

1) Z. anorg. Chem. 55. 426.

Digitized by Google

Zur Berechnung der Hydrolyse verfährt man ebenso, wie z. B. Shields bei der Berechnung der Hydrolyse des Natriumacetats auf kinetischem Wege vorging. Die Konstt.

$$K_1 = \frac{[HCrO_4'] \cdot [OH']}{[CrO_4'']} \text{ und } K_2 = \frac{\sqrt{[Cr_2O_7'']} \cdot [OH']}{[CrO_4'']}$$

ergaben sich so bei 25° zu $1{,}368 \cdot 10^{-7}$ und $2{,}031 \cdot 10^{-6}$. Daraus berechnet sich dann weiter, daß z. B. in einer 0,1 norm. K_2CrO_4-Lsg. 0,012 % der Salzmenge hydrolysiert ist. Die H'-Ionkonz. einer 0,1 äqu-norm. K_2CrO_7-Lsg. ist dann 0,000094, so daß also 0,094 % der Salzmenge im Sinne der Gleichung $HCrO_4' = H' + CrO_4''$ gespalten sind. In einer 0,1 äqu-norm. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. beträgt die Hydrolyse 0,072 %.

Nach diesen Arbeiten muß man wohl annehmen, daß die Frage nach dem Zustande gelöster Chromate noch nicht völlig beantwortet ist.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinksalze verläuft, wie St. Glixelli[1] zeigt, entgegen der üblichen Annahme nicht reversibel, so daß sich hier ebenso wie beim CoS und NiS falsche Gleichgewichte ausbilden können. Je nachdem das Zinksulfid aus saurer oder aus alkalischer Lsg. gefällt ist, hat es etwas andere Eigenschaften, die es als eine wasserhaltige Absorptionsverb. erscheinen lassen. Durch Altern wird das ZnS schwerer lsl., ebenso durch Temp-erhöhung. Das alkalisch gefällte ZnS ist etwa 4,6 mal mehr in verd. Säuren lsl. als das sauer gefällte. Die Fällungsgschw. des ZnS sinkt stark mit Zunahme der Säurekonz.; parallel damit wächst die Induktionszeit, indem zuletzt die sauren Lsgg. nicht mehr gefällt werden können. Somit ist die ZnS-Fällung ein irreversibler Vorgang mit hartnäckig bestehenden falschen Gleichgewichtszuständen. Diese falschen Gleichgewichte werden unter der Einwirkung der Gefäßwände und gewisser Stoffe, wie ZnS, CdS, CuS, Kieselsäuregel, aufgehoben. Die Trennung des Zn von Co und Ni in saurer Lsg. mit H_2S beruht nicht auf einem Unterschiede in den Gleichgewichtszuständen, sondern in den Induktionszeiten.

A. Benrath[2] bringt einen Beitrag zur Frage nach der Ursache des Farbenwechsels von $CoCl_2$ und $CuCl_2$ in Lsgg. beim Erhitzen und beim Hinzufügen anderer Chloride. Er zeigt an der Hand von Siedepunktsmessungen, daß der Farbenumschlag nicht auf Komplexbildung zurückgeführt werden kann, sondern auf die Bildung niederer Hydrate, sowohl in reinem Wasser, als auch in Gegenwart von

1) Z. anorg. Chem. **55**. 297.
2) Ib. **54**. 328.

Digitized by Google

anderen Chloriden. Nur Chloride, welche den Farbenwechsel verhindern, bilden mit den in Frage kommenden Chloriden komplexe Salze.

Die Fluorwasserstoffsäure wird, abweichend von den übrigen Halogenwasserstoffsäuren, in Dampfform und in wäss. Lsgg. als zweibasisch betrachtet. R. Kremann und W. Decolle[1] glauben diese Annahme auf Grund von Leitf-messungen bestätigen zu können. Indessen wird die Zweibasizität der freien Säure nach einer Kritik von G. Pellini und L. Pegoraro[2] doch recht zweifelhaft. Denn die kryoskopischen Bestimmungen weisen infolge der geringen elektrolytischen Diss. der Flußsäure auf einfache Molekeln hin. Andererseits sind auch die neutralen Alkalifluoride sicher Abkömmlinge der einbasischen Säure, wie W. Biltz und Julius Meyer[3] bei der kryoskopischen Untersuchung des KF und Julius Meyer und Eggeling[4] beim RbF gefunden haben und wie auch die Leitf-messungen zeigen. Andererseits haben Eggeling und Julius Meyer am $HRbF_2$ Zweibasizität in wäss. Lsg. festgestellt. Pellini und Pegoraro haben nun auf Brunis Veranlassung den Verlauf der Leitf. während der Neutralisation der Flußsäure mit KOH, NaOH und NH_4OH untersucht und gefunden, daß die Leitf-kurve bei dem Verhältnis 1 Alkali : 2 HF ein Minimum aufweist. Es verhält sich demnach die Flußsäure bei der Neutralisation wie eine zweibasische Säure, oder wie eine Mischung von einer starken und einer sehr schwachen Säure.

Die freie Flußsäure und die neutralen Alkalifluoride erscheinen also als normale binäre Elektrolyte, während die Hydrofluoride merkwürdigerweise sich von der zweibasischen Säure H_2F_2 ableiten.

Einige wolframsaure Salze ändern, wie R. C. Wells[5] gefunden hat, in wäss. Lsgg. ihren Zustand. Vf. konnte dies beim Ammoniumparawolframat $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ und beim Hexanatriumwolframat $Na_6W_8O_{27}$ durch Verfolgung der Änderung der Leitf. nachweisen. Zur Aufklärung reichen die bisher dürftigen Messungen nicht aus. Es dürfte sich wohl um eine langsam verlaufende Hydrolyse handeln.

Ein Gebiet, welches noch der physik.-chem. Erforschung harrt, bilden die Quecksilber-Stickstoffverbb., die von E. C. Franklin[6] im Zusammenhange betrachtet werden. Nach Ansicht des Vf. sind viele dieser Stoffe Verbb., die sich zum NH_3 ebenso verhalten, wie die basischen Salze zum H_2O, und die er daher als „ammonobasische“ Salze betrachtet. Außerdem unterscheidet er noch „ammonobasisch-hydrobasische“ Salze und Quecksilbersalze mit Kristallammoniak.

1) W. Mon. **28**. 917.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 621.
3) Z. physik. Chem. **40**. 202 (1903).
4) Z. anorg. Chem. **46**. 174 (1905).
5) J. Am. Chem. Soc. **29**. 112.
6) Ib. **29**. 35.

Digitized by Google

Wie A. Verda[1] gefunden haben will, zersetzen sich wäss. Lsgg. von $HgCl_2$ im Dunkeln nach $3\,HgCl_2 + H_2O + O_2 = 3\,HgO + 2\,HCl + 2\,Cl_2$, im Lichte nach $2\,HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + O$. Zinksulfatlsgg. sollen im Lichte klarer bleiben als im Dunkeln.

Wie Th. St. Price[2] aus Gefrierpunktserniedrigungen wäss. Lsgg. von H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ schließt, vereinigen sich diese beiden Stoffe in der Lsg. zu $KHSO_5$. Indessen konnte das Salz nicht isoliert werden.

Eine eigentümliche und wohl der Nachprüfung sehr bedürftige Beobachtung hat D. W. Hörn[3] gemacht. Danach soll sich eine Lsg. von Cuprammoniumsulfat $CuSO_4\ 4\,NH_3 \cdot H_2O$ anders verhalten als eine gleich konz. Lsg., die durch Zusatz der erforderlichen Menge NH_3 zu einer 0,1 n. $CuSO_4$-Lsg. hergestellt worden ist. Während diese letztere Lsg. ohne Veränderung aufbewahrt werden kann, soll die erstere basische Salze abscheiden.

Um Untersuchungen in anorg. Lsg-mitteln bei tiefen Tempp. ausführen zu können, hat G. Magri[4] einen schönen App. entworfen, in dem er Oberflächenspannung, D. E. K., innere Reibung, elektrisches Leitv., D., mol. Gewichte der gelösten Substanzen und die Produkte der Elektrolyse untersuchen will.

Er untersucht zuerst[5] den schon von Walden studierten flüssigen SO_2 als Lsg-mittel, dessen Leitv. zu $1{,}74 \cdot 10^{-6}$ bestimmt wurde. Der Siedepunkt des H_2S war — 60 bis 62°, der Schmelzpunkt — 83°, die Dichte bei — 60° 0,95, die innere Reibung bei derselben Temp. 0,00417, die D. E. K. 10,2, die Oberflächenspannung 25,43 und das elektrische Leitf. $> 4 \cdot 10^{-6}$. Der flüssige H_2S vermag Haloide von Nichtmetallen zu lösen, ebenso auch Jod. Das Leitv. einer 1,1proz. J-Lsg. war bei — 60° $1{,}34 \cdot 10^{-5}$. Die Art des Stromtransportes ist noch unbekannt.

Mit dem Mol-zustand von Salzen, die in geschmolzenem $NaClO_3$ gelöst sind, haben sich H. W. Foote und L. H. Levy[6] beschäftigt. Die Schmelzwärme des $NaClO_3$ wurde zu 48,4 cal und daraus die Schmelzpunktserniedrigungskonst. für 1000 g Lsg-mittel zu 11,5° bestimmt. Die Schmelzpunktsbestimmungen auf Zusatz von NaBr, Na_2CrO_4, NaF, $CsClO_3$ ergaben das normale Mol-gewicht, während bei NaCl,

1) Schweiz. Wochenschrift Chem. u. Pharm. **45**. 179.
2) Proc. Chem. Soc. **23**. 75; J. Chem. Soc. **91**. 131.
3) Am. Chem. J. **38**. 475.
4) Atti R. Accad. Lincei Rom. (5). **16**. I, 171.
5) Ib. (5) **16**. I, 518.
6) Am. Chem. J. **37**. 494.

Digitized by Google

$NaNO_3$, $KClO_3$ und $Ba(ClO_3)_2$ etwas zu hohe Werte erhalten wurden, die aber keinen Gang aufweisen. Es läßt sich also weder Diss. noch Assoziation nachweisen. Da die Vff. stets ein gleichioniges Salz verwenden, nehmen sie an, daß dadurch die Diss. des Lsg-mittels zurückgedrängt und daher der Schmelzpunkt emporgedrückt wird. Indessen kann man auch umgekehrt annehmen, daß die mögliche Diss. des gelösten Salzes durch die Ionen des Lsg-mittels zurückgedrängt wird. Wahrscheinlich wirken aber sowohl die Ionen des Lsg-mittels wie auch des gelösten gleichionigen Salzes aufeinander zurückdrängend ein. Eine mathematische Behandlung dieses Problemes auf Grund des Massenwirkungsgesetzes wäre wohl wünschenswert.

Die Schmelzpunktserniedrigung des $NaClO_3$ durch $AgNO_3$ ergab zu hohe Mol-gewichte, so daß hier wohl an das Ausscheiden von Mischkristallen zu denken ist.

In einer größeren Arbeit hat A. Hantzsch[1] den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure untersucht. Während R. Knietsch die mol. Schmelzwärme auf experimentellem Wege zu 22,82 Kal. bestimmte, fand Hantzsch unter Benutzung der experimentell bestimmten mol. Gefrierpunktsdepression 70,02 den Wert 22,94 Kal. Absolute Schwefelsäure vom Schmelzpunktsmaximum 10,46° und vom Leitf-minimum $x = 0{,}01$ löst einige wenige Stoffe anscheinend unverändert mit normaler Schmelzpunktsdepression und ohne Erhöhung der Leitf., also als Nichtelektrolyte mit normalem Mol-gewicht. Hierher gehören die Polynitrobenzole, Dimethylsulfat und Phtalsäureanhydrid; ferner Trichloressigsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, also die stärksten org. Säuren. Fast alle übrigen, anscheinend unverändert gelösten Stoffe bewirken eine abnorm starke Schmelzpunktsdepression und eine erhebliche Zunahme des Leitv., werden also von absoluter Schwefelsäure als Elektrolyte unter Ionenbildung gelöst. Hierher gehören zunächst alle lsl. Sulfate, also die der Alkalimetalle, des NH_4, Te, Ba usw., ferner die org. Ammoniakderivate, auch solche von sehr schwer pos., manchmal sogar bereits von saurer Natur, wie z. B. Cyanursäure, die also sämtlich als saure Sulfate in der Lsg. enthalten sind. Ferner gehören hierher aber auch die meisten Sauerstoffverbb., und zwar nicht nur neutrale Stoffe, wie H_2O, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, Fettsäureester und Aldehyde, sondern auch schwache Säureanhydride, wie Bortrioxyd, Monocarbonsäuren und Tricarbonsäuren (natürlich nur, wenn sie unzersetzt gelöst werden). Alle diese Stoffe besitzen in schwefelsaurer Lsg. im wesentlichen dieselben Eigentümlichkeiten.

1) Z. physik. Chem. **61**. 257.

Digitized by Google

Sie bewirken erstens eine Schmelzpunktsdepression, die rund $^3/_2$ mal so groß ist wie die normale, verhalten sich also so, als ob sie anscheinend zu $^2/_3$ diss. wären, und zwar innerhalb des untersuchten Konz-gebietes völlig oder ziemlich unabhängig von der Verd. Zweitens sind die spez. Leitff. von gleichmol. Lsgg. derartiger Elektrolyte in Schwefelsäure zwar versch., aber weit weniger als die der versch. Sulfate in Wasser, und die mol. Leitff. sind nahezu konstant. Viele Elektrolyte haben also in absoluter Schwefelsäure fast konstante Molgrößen und Mol-leitff. Zur Erklärung nimmt Hantzsch an, daß diese gelösten Stoffe in absoluter Schwefelsäure als Elektrolyte vom Verhalten echter Salze gelöst sind, und zwar durch Vereinigung mit dem Lsg-mittel als saure Oxoniumsalze, die ebenso weitgehend diss. sind wie Alkali- und Ammoniumsulfate. Diese sauren Sulfate sind diss. nach $MeSO_4H \rightleftarrows Me^{\cdot} + SO_4H'$. Dadurch wird aber die beträchtliche, wenn auch noch unbekannte Diss. des Lsg-mittels $H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4H'$ verschwinden, und zwar, da alle Sulfate infolge ihres annähernd gleichen ($^2/_3$) Mol-gewichtes etwa gleich weit diss. sind, bei Lsg. aller Sulfate fast die gleiche Menge. Dadurch wird das beobachtete Mol-gewicht der Sulfate und analoger Elektrolyte nicht die Hälfte des normalen, sondern weniger betragen. Dadurch glaubt Hantzsch den „Zweidrittelwert" aller dieser Elektrolyte zu erklären. Was speziell das eigentümliche Verhalten des Wassers anbetrifft, so nimmt er das Vorhandensein des Komplexes H_4SO_5 an:

$$HSO_4H + H_2O = HSO_4 \cdot H_3O \rightarrow HSO_4' + H_3O^{\cdot}.$$

Den Komplex H_3O nennt Hantzsch Hydronium, in Analogie zu Ammonium, und betrachtet eine Lsg. von wenig H_2O in absoluter Schwefelsäure daher als eine diss. Lsg. von Hydroniumsulfat.

Aus den Leitf-messungen lassen sich schon folgende Schlüsse ziehen, die aber vorläufig nur qualitativer Art sind. Ordnet man die anorg. Sulfate nach sinkenden Mittelwerten ihrer mol. Leitff., so ergibt sich folgende Reihe:

Wasser-Hydroniumsulfat	$\Lambda = 71$
Ammoniak-Ammoniumsulfat . . .	70
Thalliumsulfat	69
Rubidiumsulfat	67
Kaliumsulfat	65
Natriumsulfat	61

Bei der Gleichheit des Anions sind diese Differenzen also durch die versch. Wanderungsgeschww. der Kationen bedingt. Diese Unterschiede ändern sich bei den drei bisher untersuchten Alkalisalzen in schwefelsaurer Lsg. in derselben Richtung wie in wäss.: die Ionen-

Digitized by Google

bew. nimmt bei ihnen und auch beim Thallium mit steigendem Atomgewicht hier wie dort zu. Abweichend hiervon wandert aber das NH_4 hier nicht so rasch wie K, sondern schneller und wird nur noch von dem „zusammengesetzten" Metall Hydronium übertroffen. Bei org. Kationen scheint auch hier die Bew. mit zunehmendem Mol-gewicht abzunehmen.

Schließlich ist zu bemerken, daß die mol. Leitff. aller als Sulfate gelösten und im wesentlichen gleichartig diss. Stoffe sich in schwefelsaurer Lsg. trotz der großen Verschiedenheit der Kationen viel weniger voneinander unterscheiden als in wäss. Lsg. Dies dürfte wohl auf die „abnorme" Bew. der HSO_4'-Anionen zurückzuführen sein, vor der die anderen Wanderungsgschww. stark zurücktreten.

Zustand organischer Verbindungen. — A. Hantzsch und K. S. Caldwell[1] suchen durch Vergleichung des Verhaltens von Säuren und Pseudosäuren in Pyridinlsg. zu ermitteln, ob sich bei diesen Stoffen ein charakteristischer Unterschied in solchen Lsg-mitteln herausstellt, in denen sie partiell oder total als Salze gelöst enthalten sind, und messen zu diesem Zwecke die Leitf. einer größeren Anzahl von Stoffen. Es ergab sich, daß Pseudosäuren (oder konstitutiv veränderliche Säuren wie Nitrophenol) in Pyridin sehr viel besser leiten als entsprechende echte Säuren mit etwa gleichen oder sogar erheblich größeren Affinitätskonstt. Dies zeigt sich sowohl bei den Pseudosäuren mit stärkster Ionisationsisomerie (Nitroform, Trinitrophenol) im Vergleich zur Oxalsäure, als auch bei den in Wasser mittelstarken Pseudosäuren (Nitromethan, Dinitrophenol, Benzoylcyanamid, Saccharin, Dioxychinondicarbonsäureäther usw.) und den schwachen bis sehr schwachen Pseudosäuren (Mononitrophenol, p-Chinonoxim, Cyanursäure, Methylnitramin, Äthylnitrolsäure usw.) im Vergleich zu mittelstarken bis schwachen Monocarbonsäuren. Nur für Nitromethan ist ein solches Verhalten nicht nachgewiesen. Man darf daher wohl schließen: Wenn eine Wasserstoffverb. in Pyridin sehr viel besser leitet als eine in Wasser etwa gleich starke echte Säure, so ist erstere eine Pseudosäure. Dies läßt sich danach bestimmt behaupten z. B. für das Hexanitrodiphenylamin. Denn obgleich seine Affinitätskonst. in wäss. Lsg. wegen seiner minimalen Lsl. nicht bestimmt werden kann, übertrifft seine Leitf. in Pyridin so sehr die aller echten, sogar der stärksten Mineralsäuren, daß es sich danach sicher als Pseudosäure isomerisiert:

$$(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \rightarrow (NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N : C_6H_2(NO_2)_3H.$$

1) Z. physik. Chem. **61**. 227.

Digitized by Google

Der umgekehrte Satz, daß alle Pseudosäuren in Pyridin besser leiten müssen als gleichstarke echte Säuren, braucht nicht zuzutreffen. Denn die typische Pseudosäure Nitromethan ist in Pyridin praktisch ein Nichtleiter, in Wasser aber so stark wie ein schwaches Phenol.

H. Ley hat in Gemeinschaft mit P. Krafft[1] seine Untersuchungen über anomale Metallsalze fortgesetzt und sich mit den Oxyamidinen und verwandten Verbb. beschäftigt, in denen die Atomgruppierung $X\lessdot^{N-}_{N(OH)}$ vorkommt. Die Metallverbb. besitzen die Form normaler Salze, fallen aber durch ihre abnorme Farbe auf. Die Cuprisalze sind durchweg braun bis rotbraun, die Ni-Salze durchweg gelb. Die Diss. ist äußerst gering. Durch KOH wird kein Hydroxyd abgespalten. Ferner vermögen diese Salze Amin nicht zu addieren, so daß sie den Eindruck gesättigter Verbb. machen. Die Mol-größe wurde beim Cu-Salz des 1-Phenyl-3-benzyl-oxyformamidins in Chloroformlsg. normal gefunden, so daß die abnorme Farbe dieses und der anderen Salze nicht auf Autokomplexsalzbildung zurückzuführen ist. Ley betrachtet daher diese Salze als „innere Metallkomplexsalze", bei deren Bildung sich neben den Hauptvalenzen auch noch Nebenvalenzen beteiligen. Daß die Betätigung der Nebenvalenzen die charakteristische Lichtabsorption eines Salzes total verändern kann, zeigen H. Ley und F. Werner[2] an den Metallsalzen einiger Säureimide. Sie stellen das normale Kampfersäureimidkupfer und -kupferkalium, ferner das Phtalimidkupfer und -kupferkalium, sowie das Dimethylmaleinsäureimidkupfer und -kupfernatrium dar. In einer folgenden Abhandlung[3] beschreiben Ley und F. Müller zwei neue Klassen Metallsalze bildender Imidbasen, die ebenfalls innere Komplexsalze zu bilden vermögen. Sie leiten sich vom Guanylformamidid und Biformamidid ab. Die Kobaltosalze sind intensiv gelb und in org. Medien leicht löslich. Die ebenfalls sehr charakteristischen Ni-Salze sind gelblich, während das Cu-Salz der ersten Base merkwürdigerweise fast farblos, das der Biformamididbase aber braun ist. Durch Erwärmen mit NaOH werden diese Salze nicht zerlegt. Sie besitzen amphotere Natur.

W. Kerp hat in Gemeinschaft mit E. Baur[4] seine Untersuchungen über die an Aldehyde gebundene schweflige Säure fortgesetzt[5] und die benzaldehyd-, aceton- und arabinoseschweflige Säure eingehend untersucht. Auch die glukoseschweflige Säure und ihre

1) Berl. Ber. **40**. 697. 2) Ib. **4**. 705. 3) Ib. **40**. 2950.
4) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **26**. 231, 269.
5) Dieses Jahrb. **11**. 290 (1904).

Digitized by Google

Zerfallsverhältnisse in wäss. Lsgg. werden von neuem in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Während die Farbe anorg. Verb. von dem individuellen Charakter der einzelnen Elemente abhängt, ist sie bei den org. Verbb. eine konstitutive Eigenschaft. Um einen Einblick in die batho- und hypsochrome Wirkung von Metallen bei ihrer Einführung in org. Substanzen zu erlangen, hat A. Byk[1] die Absorption komplexer Kupferverbb. im Violett und Ultraviolett untersucht. Die Schwierigkeiten beruhen darin, daß sich vielfach die atomistische Eigenfarbe des Metalles mit der durch die Bindungsweise hervorgerufenen verquickt. Ultraviolett und das violette Ende des sichtbaren Spektrums sind hauptsächlich das Gebiet der Bindungsfarbe. Da die atomistische Absorption des Cu hauptsächlich im rohen Gebiete erfolgt, so eignen sich zur Untersuchung als komplexe org. Cu-Verbb. solche Hydroxylkörper, bei denen Wasserstoff durch Cu ersetzt ist. Die Komplexverbb. besitzen im Ultraviolett eine einseitige Absorption, die vielfach um mehr als 100 $\mu\mu$ weiter nach der Seite der langen Wellen reicht als die der betreffenden Hydroxylverb. oder auch des Kupferions. Die ganze Erscheinung stellt sich so dar, daß die Absorptionsgrenze der Cu-Verb. sich um etwa diesen Betrag vor derjenigen des Hydroxylkörpers vorherschiebt und somit das Cu sich wie eine bathochrome, wie ein schweres Alkyl verhält. Bei aromatischen Verbb., wo schon der Hydroxylkörper selbst sehr stark absorbiert, reicht die Absorption der Cu-Verb. bis ins sichtbare Gebiet. Hierbei schlägt die gewöhnliche blaue Farbe der Fehlingschen Lsg. und der übrigen aliphatischen Cu-Verbb. durch Superposition von Gelb in Grün um. Andererseits läßt sich auch das Cu-Ion bezüglich seiner schwachen Absorption im Ultraviolett als Substitutionsprodukt des außerordentlich schwach absorbierenden Wasserstoffions auffassen. Für die Anwendung dieser Anschauungen auf versch. Cu-Verbb. unter Ausschaltung der zugrunde liegenden Hydroxylkörper wird der Erfahrungssatz der Farbchemie zugrunde gelegt, daß Anhäufung und Annäherung bathochromer Gruppen im Molekül die Absorption verstärkt. Es zeigte sich, daß dieser Satz besonders bei den Zuckern anwendbar ist, und daß sich gerade hier die Feinheiten der Konstitution widerspiegeln. Um die bathochrome Wirkung der Cu zu prüfen, wurden mehrere Methoden angewendet. Außer der Benutzung des Satzes von der gegenseitigen Verstärkung der Bathochrome der Vergleich der Absorptionen der Wasserstoffverbb. mit denen der Cu-Verbb.,

1) Z. physik. Chem. **61**. 1.

Digitized by Google

die Untersuchung der Farbänderung bei Änderung des Mengenverhältnisses von Cu und Hydroxylverb. und schließlich die Verfolgung des Verschwindens der Absorptionsunterschiede an Körpern mit ähnlichem Kohlenstoffskelett bei höherer Alkoholkonz.

Es ergab sich außer Feststellung der bathochromen Wirkung des Cu, daß Lsgg. von salizylsaurem Kupferoxydalkali bei größerer Verd. hydrolytisch zerfallen sind, wie aus der wachsenden Übereinstimmung der Absorptionen dieser Lsgg. mit denen des salizylsauren Alkalis geschlossen werden kann. Gleichzeitig büßen sie aber auch bei der Verd. ihre durch zeitliche Veränderung des Absorptionsspektrums nachweisbare Luftempfindlichkeit ein, die also an die Übertragung von O_2 durch das Cu gebunden ist. Sie kann demnach nur erfolgen, wenn sich Cu und Salizylsäure in der gleichen Molekel befinden. Die Versuche an anorg. Kupfersalzen illustrieren für das Ultraviolett den Satz von der unabhängigen Absorption der Ionen. Eine aus Messungen im sichtbaren Gebiet geschöpfte Vermutung von E. Müller, daß $CuCl_2$ und $CuBr_2$ im Ultraviolett erst bei niedrigerer Konz. als im langwelligen Teile des Spektrums merklich die reine Ionenabsorption erreichen, wird durch eben diese Versuche bestätigt.

Brechungsvermögen. — J. W. Brühl[1] faßt die zerstreuten Ergebnisse seiner wichtigen Forschungen über den Einfluß der Konstitution ungesättigter Atomgruppen auf das spektrochemische Verhalten dieser Stoffe in übersichtlicher Weise zusammen und erläutert die gefundenen Regelmäßigkeiten an einer größeren Anzahl geeigneter Beispiele. Er stellt als erstes Grundgesetz auf, daß alle diejenigen Verbb., in welchen ungesättigte Atomgruppen vorkommen (ihre Art und auch ihre Anzahl sei eine beliebige), normale, aus der Saturationsformel zu berechnende Molrefraktion und auch annähernd normale Moldispersion besitzen, wenn diese Gruppen „isoliert“ sind, d. h. mit keinem zweiten ungesättigten Komplex direkt verkettet sind. Ein zweites Grundgesetz, dasjenige von der Konjugation, lautet: Verbb., in welchen direkt aneinander stoßende „konjugierte“ ungesättigte Verbb. enthalten sind, ergeben „Exaltationen“ in bezug auf Molrefraktion und in noch stärkerem Grade in bezug auf Moldispersion. Ferner stellt er noch zwei Spezialgesetze auf. In allen aromatischen Gebilden, in welchen die C-Atome des Benzolringes direkt nur mit einwertigen Atomen oder mit gesättigten Atomgruppen verkettet sind (die Seitenketten können an entfernteren Stellen auch beliebige un-

1) Berl. Ber. **40**. 878.

Digitized by Google

gesättigte Komplexe enthalten), befinden sich die drei äthenoiden Bindungen des Benzols in „neutral konjugiertem" Zustande, in welchem sie sich spektrochemisch von „isolierten" äthenoiden Bindungen nicht unterscheiden. Aromatische Gebilde, in welchen ein oder mehrere C-Atome des Benzolringes direkt mit beliebigen ungesättigten Atomgruppen verkettet sind („festgelegt"), und auch alle Derivate, in welchen die Gleichheit der sechs Ring-C-Atome infolge irgendwelcher wesentlichen Änderungen nicht mehr besteht, ergeben optische Exaltationen, deren Betrag von der Art und Anzahl der nunmehr vorhandenen „aktuell konjugierten" Gruppen abhängt.

Diese „Gesetze" erfahren indessen in einer zweiten Abhandlung Einschränkungen.[1] Die konjugierten ungesättigten Komplexe (R)O : C · C : O(R), $R_2N \cdot NR_2$, $RO \cdot NR_2$, wo R sowohl H, als auch aliphatische Radikale bedeutet, in den 1,2-Dikarbonylverbb., in den Hydrazinen und Hydroxylaminen sind optisch nicht exaltierend, sondern normal. Die Komplexe $R_2N \cdot C : N$ und $R_2N \cdot CO$ in den Cyanamiden und Säureamiden sind ebenfalls nicht exaltierend, bewirken sogar, allerdings sehr geringe, optische Depression. Den „Heterocyclenen", d. h. ungesättigten heterocyklischen Systemen, wie z. B. Pyrrol, Thiophen, γ-Conicein, Furazan usw. sind optische Depressionen eigentümlich. Exocyklische Konjugation mit ungesättigten Atomgruppen bewirkt bei heterocyclenen Systemen wie bei „neutral konjugierten" aromatischen Gebilden optische Exaltationen, so z. B. bei den mit ungesättigten Seitenketten konjugierten Furanverbb. „Kumulierte", d. h. nach dem Typus X : C : Z des CO_2 gebaute Komplexe sind nicht exaltierend, sondern wie „isolierte" ungesättigte Atomgruppen enthaltende Körper annähernd optisch normal.

Die ungesättigten Atome und Atomgruppen beeinflussen die Molrefraktion und -dispersion der Körper nicht lediglich nach Maßgabe ihres strukturschematischen Sättigungsgrades, sondern auch ihrer relativen Stellung in der Molekel entsprechend.

In bezug auf diese Gesetze bringt R. Nasini[2] eine sehr energische Prioritätsreklamation.

In einem Beitrage zur Spektrochemie des Stickstoffes hat O. Schmidt[3] eine sehr große Anzahl org. stickstoffhaltiger Substanzen untersucht. Die Mittelwerte der optischen Konstt. des Stickstoffes und der N_2O-Gruppe, erhalten als Restbeträge nach Abzug der Summe

1) Berl. Ber. **40**. 1153.
2) Atti R. Accad. Lincei Rom. (5) **16**. I, 810.
3) Z. physik. Chem. **58**. 513.

Digitized by Google

der Atomrefraktionen bezw. -dispersionen der andern Elemente, sind in folgender Tabelle enthalten.

Substanz		w_α	w_D	$w_\gamma - w_\alpha$
Primäre aliph. Formylamine . . .	N	2,51	2,64	0,12
„ „ Urethane	N		2,27	
Sek. „ Formylamine	N	2,69	2,81	0,15
„ „ Urethane	N	2,25	2,31	0,10
Tert. „ Formylamine	N	2,67	2,76	0,20
„ „ Urethane	N	2,51	2,51	0,10
Sek. aromat. Formylamine	N		4,16	
„ „ Urethane	N		3,45	
Tert. „ Formylamine	N	2,72	3,00	0,56
„ „ Urethane	N	2,50	2,57	0,36
„ aliph. Nitrosamine	N_2O	7,92	8,06	0,55
„ arom. „	N_2O	8,65	8,97	1,43
Nitrosoalkylurethane	N_2O	8,18	8,25	0,61
Isoformanilidoester	$N \lessdot^{C}_{Ph}$		4,64	0,71

Es zeigte sich ferner, daß bei den homologen aliphatischen Formylaminen, Urethanen und Nitrosaminen der Wert der Zusdifferenz $w_D CH_2$ größer ist, als sich aus den Conradyschen Werten berechnet. Dementsprechend steigen in diesen Reihen die als Restbeträge erhaltenen Refraktionskonstt. des Stickstoffes mit dem Molgewicht. Die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffes in den Säureamiden ist abhängig von der Art des mit dem N verbundenen Säurerestes. Sie ist bald größer, bald kleiner als in den zugehörigen Aminen. Die bei den Anthranilsäurederivaten und den Methyl-o-amidobenzaldehyden beobachteten Erscheinungen finden durch die Annahme, daß hier tautomerisierbare Verbb. im Sinne des Schemas: $C_6H_4 \lessdot^{COR}_{NR'R''} \rightleftarrows C_6H_4 \lessdot^{CR}_{NR'R''} O$ vorliegen, eine vollkommene Erklärung. Die hier vorkommenden Verhältnisse sind offenbar dieselben wie bei den Nitranilinen.

Schmidt hatte u. a. auch gefunden, daß zwischen den von ihm beobachteten und berechneten Molrefraktionen bei mehreren Anthranilsäurederivaten und bei o-Methylaminobenzaldehyd Differenzen bestanden, die er durch tautomere Umlagerungen der betreffenden Substanz in chinoide Formen zu erklären suchte. J. W. Brühl[1] zeigt nun, daß die Hypothesen, welche Schmidt hier noch anknüpft, miteinander im Widerspruch stehen. Brühl weist dann auf seine

1) Z. physik. Chem. 59. 507.

Digitized by Google

frühere Annahme hin, daß die beobachteten abnorm hohen Molrefraktionen auf den erfahrungsgemäß exaltierenden Einfluß der Konjugation äthenoider mit Carbonyl- und Aminogruppen zurückgeführt werden können.

Im VIII. Teile seiner Studien über org. Lsg- und Ionisierungsmittel untersucht P. Walden[1] das Lichtbrechungsvermögen und die elektrolytische Diss. Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens von Lsgg. nimmt man bekanntlich an, daß die Brechungsvermögen des festen Stoffes und des Lsg-mittels sich einfach summieren. Ostwald[2] stellte fest, „daß die Anomalien sich ... auf wäss. Lsgg. von Elektrolyten beschränken und ... fortfallen, wenn keine elektrolytische Diss. vorhanden ist". Indessen zeigen sich diese Anomalien auch bei Nichtelektrolyten, und Walden tritt nun an die Frage heran, ob im Falle von Elektrolyten die elektrolytische Diss. tatsächlich einen wesentlichen Einfluß auf die Refraktion ausübt und demnach die bestehenden Unterschiede im Refraktionsvermögen eines gegebenen Stoffes, der in versch. Solventien gelöst ist, zu erklären vermag. Zur Untersuchung gelangte der „Normalelektrolyt" $N(C_2H_5)_4J$, und zum Vergleich damit auch $N(C_3H_7)_4J$ und $N(C_3H_5)(C_2H_5)(CH_3)_2J$. Als Lsg-mittel wurden benutzt: H_2O, CH_3OH, Amylalkohol, Benzylalkohol, Glykol, Formamid, Furfurol, Salizyl- und Zimtaldehyd, Epichlorhydrin, Acetonitril, Methylrhodanid, Benzylcyanid, Nitromethan und Chinolin. Je nach der Natur dieser Lsg-mittel ergab sich für das gelöste Salz unter sonst gleichen Bedingungen (Temp., Konz., Lichtart) ein versch. Brechungsvermögen. Diese Diskrepanz tritt deutlicher in den MR-Werten mit der n-Formel hervor, sie ist jedoch auch erheblich bei den MR′-Werten, die nach der n^2-Formel ermittelt werden. Der spektrochem. Einfluß der Lsg-mittel kann nicht auf ihre diss. Kraft bezw. auf den elektrolytischen Diss-grad des gelösten Salzes zurückgeführt werden, da einerseits Lsgg. mit dem gleichen Diss-grad ganz versch. Molrefraktionen, andererseits Lsgg. mit derselben Mol-refraktion für das gelöste Salz ganz versch. Diss-grade derselben aufweisen. Dagegen scheint ein Zusammenhang zu bestehen sowohl zwischen der Größe der Mol-refraktion und dem zugehörigen Mol-volumen φ des gelösten Salzes, als auch zwischen diesem Mol-volumen φ und dem Kovolumen des Lsg-mittels: das gelöste Salz besitzt ein um so größeres Mol-volumen φ, je kleiner das Kovolumen des betreffenden

1) Z. physik. Chem. **59**. 385.
2) Ib. **7**. 236, 418 (1891).

Digitized by Google

Lsg-mittels ist, und je größer das Mol-volumen φ des Salzes in Lsg. ist, um so kleiner ist seine Mol-refraktion MR, um so geringer also der Zeitverlust beim Passieren des Lichtstrahles durch die gleiche Mol-zahl dieses Salzes in den versch. Lsg-mitteln.

Den Einfluß der Temp. auf das Brechungsvermögen gelöster Stoffe untersuchte C. Chéneveau[1] und fand, daß die geringe Änderung des mol. Brechungsvermögens durch die Ausdehnung der Lsg. verursacht wird.

Die Brechungsexponenten der Dämpfe von K, Zn, Cd, Hg, As, Se und Te haben C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe[2] mit dem Jaminschen Refraktometer bestimmt. Es ergab sich, daß das Verhältnis der Brechungsexponenten von As und H_2 dasselbe war, wie das von Gladstone in Lsgg. gefundene. Bei Zn und Cd ist die Übereinstimmung nicht so gut. Im allgemeinen stellt das Brechungsvermögen der gasförmigen Elemente eine periodische Funktion der Atomgewichte dieser Elemente dar.

Eine eigentümliche Erscheinung haben A. Cotton und H. Mouton[3] beobachtet, als sie org. Fll. einem starken magnetischen Felde aussetzten. Es zeigte sich, daß dann magnetische Doppelbrechung eintrat, und zwar nur bei aromatischen Verbb., nicht aber bei aliphatischen.

Optisches Drehungsvermögen. — H. Großmann[4] hat in einer zweiten Untersuchung die Bestimmung der Mol-drehung von Salzen optisch aktiver Basen und Säuren bei versch. Konzz. zur Entscheidung der Frage benutzt, ob die betreffenden Verbb. normale Diss. erleiden, wenn also die Salze mit den verschiedensten inaktiven Anionen bezw. Kationen in stark verd. Lsgg. die gleiche Mol-drehung besitzen, oder ob komplexe Verbb. vorliegen. Im Gegensatz zu den Alkalisalzen der Weinsäuren und ähnlichen einfachen Tartraten zeigen die Boryl-, Arsenyl- und Antimonyltartrate ein abweichendes mol. Brechungsvermögen, das auf die Entstehung von komplexen Tartraten hinweist. Dasselbe findet man bei den entsprechenden Malaten. Durch Untersuchung der betreffenden Verbb. bei versch. Konzz. gelangt Großmann zu dem Ergebnis, daß die Stabilität der komplexen Verbb. vom Typus $M(RO)C_4H_4O_6$ in der Reihe Sb, B, As abnimmt. Bei Zusatz von Alkalihydroxyd tritt Umkehrung der Drehungsrich-

1) C. r. **145**. 1332.
2) Proc. R. Soc. **79 A**, 202.
3) C. r. **145**. 229.
4) Z. physik. Chem. **57**. 533.

Digitized by Google

tung beim Sb auf, die Boryltartrate erleiden ebenfalls eine sehr starke Depression, welche die Existenz linksdrehender Alkaliboryltartrate in sehr konz. Lsg. wahrscheinlich macht. Die Arsenyltartrate werden dagegen anscheinend vollständig in neutrale Tartrate und optisch unwirksames Alkaliarsenit gespalten. Die Arsenyltartrate zeigen die bei einem einfachen Salze der Weinsäure zum ersten Male beobachtete Erscheinung der Mutarotation. Die freien Komplexsäuren $Sb(C_4H_5O_6)_3$, $H(AsO)C_4H_4O_6$ und $H(BO)C_4H_4O_6$ werden mit steigender Verd. stark hydrolysiert, wobei die Drehung der Antimonverb. zunimmt, während die der Arsenyl- und Borylweinsäuren sinkt. Ihre Stabilität gegen Säuren und Alkalien folgt der gleichen Reihenfolge wie die der Salze. Drehungsumkehrung auf Zusatz von NaOH tritt nur beim Sb ein. Die Tendenz der Äpfelsäure zur Komplexverb. mit antimoniger, arseniger und Borsäure ist bedeutend geringer als die der Weinsäure. Drehungsumkehrung, und zwar in saurer Lsg., findet nur beim Sb statt; alle Komplexverbb. werden durch Säuren und Alkalien leicht gespalten. Al verstärkt in saurer Lsg. die Linksdrehung der Äpfelsäure sehr erheblich.

In einer früheren Veröffentlichung[1] hatte M. A. Rosanoff behauptet, daß das allgemein anerkannte Prinzip der optischen Superposition wahrscheinlich falsch ist. Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hängt von der Zus., von der Konstitution und von der Konfiguration seiner vier Gruppen ab. Zum Beweise bringt er[2] ein Beispiel an dem Falle der Diamylester der Divalerylweinsäuren, die sechs asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

Gegen die Äußerungen Rosanoffs treten Ph. A. Guye und M. Gautier[3] auf. Der Rosanoffsche Satz erleidet eine Einschränkung insofern, als die dem asymmetrischen Kohlenstoffatom am nächsten stehenden Gruppen den größten Einfluß auf das Drehungsvermögen ausüben. Die Vff. erinnern ferner an ihren Satz: „Die Substitutionen, welche in einer Atomkette oder Gruppe in genügender Entfernung eines asymmetrischen Kohlenstoffatomes vorgenommen werden, beeinflussen das Drehungsvermögen nur wenig.“ (Prinzip der geringsten Wirkung entfernter Substitutionen) und wiederholen ihre früher aufgestellten Sätze: A. Prinzip der Unabhängigkeit der asymmetrischen Kohlenstoffatome, B. Prinzip der optischen Superposition. Den Beweis Rosanoffs gegen die Gültigkeit dieses letzteren Prinzipes am Amyl-

1) Z. physik. Chem. **56**. 565 (1906).
2) Ib. **57**. 739.
3) Ib. **58**. 659.

Digitized by Google

divaleryltartrat erkennen die Vff. wegen der großen Versuchsfehler nicht an.

Dem Berichterstatter scheint es, als wenn die beiden erwähnten Prinzipien infolge ihrer Einschränkungen doch noch auf recht schwachen Füßen stehen.

Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und optischem Drehungsvermögen hat A. W. Stewart[1] einer Betrachtung unterzogen und zwischen beiden einen nahen Zusammenhang gefunden, da die Substanzen mit stärkerer Absorption auch ein größeres Drehungsvermögen aufwiesen.

Die Jodoniumtartrate drehen nach R. Pribam[2] stärker als Lsgg. mit demselben freien Weinsäuregehalte.

P. Walden hat im Jahre 1904 von der Deutschen Chemischen Gesellschaft einen ausgezeichneten Vortrag über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper gehalten[3], an den sich eine Polemik von T. S. Patterson[4] über eine vermeintliche Beziehung zwischen Molgewicht und Drehungsvermögen angeschlossen hat, die sehr sachlich geführt worden ist, aber nichts Wesentliches zutage gefördert hat.

Eine Reihe von inhaltreichen Abhandlungen zur Theorie der optischen Drehung hat Ch. Winther[5] veröffentlicht. Er sucht nach dem Vorgange Pattersons die Änderung des optischen Drehungsvermögens mit der Änderung des Mol-vol. des gelösten Stoffes und des Binnendruckes der Lsg. in Verb. zu bringen. Dabei geht er von folgenden Grundsätzen aus: Isotherme Vol-änderungen in homogenen Systemen können entweder durch Änderung des (inneren oder äußeren) Druckes oder durch Änderung des Assoziations-, Diss.- oder Verbgrades oder durch gleichzeitige Einwirkung beider Ursachen verursacht werden; andere Möglichkeiten für vol-ändernde Ursachen sind ausgeschlossen. Jede Änderung der Drehung eines optisch-aktiven Stoffes ist ursächlich mit einer Vol-änderung verknüpft. Jede Voländerung, die ausschließlich durch eine Druckänderung verursacht wird, ohne daß der Assoziations-, Diss.- oder Verb-grad dabei geändert wird, ist von einer damit proportionalen Drehungsänderung begleitet, d. h. es ist $\Delta[\alpha] = k \cdot \Delta\varphi$, wo φ das (wirkliche) spez. Vol. des Stoffes ist.

Die Ergebnisse der lesenswerten Abhandlungen, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann, faßt Vf. folgender-

1) Proc. Chem. Soc. **23**. 8. 2) Lieb. Ann. **351**. 481.
3) Berl. Ber. **38**. 345 (1904).
4) Ib. **38** 4090 (1904); **39**. 658 (1905); **40**. 1243, 2463.
5) Z. physik. Chem. **55**. 257; **56**. 703 (1906); **60**. 563, 590, **641**, 685, 756 f.

Digitized by Google

maßen zusammen. Es ist nachgewiesen worden, daß auf Grundlage des Begriffes „des Binnendruckes der Fll.“ eine vollständige Theorie der Änderungen der Drehung mit Konz. und Temp. sich aufstellen läßt. Diese Theorie wird, wenn das nötige Material herbeigeschafft wird, für die Aufklärung der näheren Konstitution homogener Systeme Bedeutung erlangen können, weil sie besonders nachzuweisen vermag, ob die Bestandteile der Mischung untereinander Verbb. bilden oder nicht. Die Theorie läßt auch die Möglichkeit zu, das wirkliche Lsg-vol. von jedem der Bestandteile der homogenen Mischung für sich zu bestimmen. Dadurch wird es in vielen Fällen möglich, den Binnendruck für den einen der Bestandteile der Mischung zu finden, wenn der Wert dieser Eigenschaft für den anderen Bestandteil bekannt ist. Solange die Mischung nicht mehr als zwei aktive Stoffe mit versch. Drehungswerten enthält, wird die Relation $\Delta[\alpha] = k \cdot \Delta\varphi$, wo φ das wirkliche Lsg-vol. des aktiven Stoffes bedeutet, exakt gelten müssen. Dasselbe gilt auch für das „berechnete Lsg-vol.“, wenn die Bestandteile der Mischung eine einzelne Verb. untereinander bilden. In allen anderen Fällen hat diese Relation bei Verwendung des „berechneten Lsg-vol.“ entweder nur angenäherte oder gar keine Gültigkeit. In allen denjenigen Fällen, wo die Bestandteile der Mischung keine Verbb. bilden, hängt die Einwirkung des Lsg-mittels auf die Drehung des gelösten Stoffes (bei unendlicher Verd.) nur vom Unterschied zwischen den Binnendrucken der beiden Stoffe ab. Die versch. Lsg-mittel werden folglich versch. aktiven Stoffen gegenüber mit Rücksicht auf diese Einwirkung in einer und derselben Reihenfolge geordnet werden können. In den Mischungen, deren Bestandteile eine einzige feste Verb. untereinander bilden, haben sämtliche in der Mischung enthaltene Stoffe jeder für sich konstantes spez. Vol. und konstante Drehung durch alle Konzz. In diesen Lsgg. gilt das Massenwirkungsgesetz für die Bildung der Verb. In denjenigen Fällen, wo die Änderung des Assoziationsgrades eines Stoffes von keiner Voländerung begleitet ist, wird die Änderung des Mol-gewichtes mit der Konz. dem Massenwirkungsgesetze folgen müssen, und umgekehrt. Bei dem elektrolytischen Diss-prozesse verbleibt das Vol. des aktiven Teiles des Elektrolyten konstant, so daß das Drehungsvermögen durch den Prozeß nicht direkt geändert wird. Durch die gesamte Voländerung, die den Prozeß begleitet, kommt jedoch eine Parallelität zwischen Diss-grad und Drehungsvermögen zustande. Die Konstanz des Lsg-dispersionskoeff. ist durch Präzisionsmessungen an den Lsgg. des Diäthyltartrats verifiziert worden. Die Diskontinuität in den Eigenschaftskurven der wäss. Nikotinacetatlsg. beruht darauf,

Digitized by Google

daß innerhalb eines sehr kleinen Konz-intervalles eine neue Verb. zwischen gelöstem Stoff und Lsg-mittel gebildet wird.

Die bekannte Erscheinung, daß die Monoalkylaspartate lediglich durch Temp-erhöhung eine Umkehrung ihrer Drehungsrichtung erleiden, haben A. Piutti und G. Magli[1] von neuem an einer größeren Anzahl von Monoalkylestern der Asparaginsäure untersucht. Sie bestimmte die Umkehrungstemp. für versch. Konz.

Monoester des	Schmelzpunkt	Löslichkeit	Umkehrtemperatur in		
			0,4 *n* Lsg.	0,2 *n* Lsg.	0,1 *n* Lsg.
Methylalkohols . .	180–181°	W., heißer Alk.	45,2°	31,5°	43,7°
Äthylalkohols . .	189–192°	W., heißer Alk.	63,3°	49,5°	63°
Allylalkohols . . .	194–195°	W.	67,8°	46°	40,5°
Propylalkohols . .	200°	W.	75,1°	73°	64°
i-Propylalkohols .	209–210°	W.	87,3°	83°	59°
Butylalkohols . .	197–198°	W.	74°	76°	78,7°
i-Butylalkohols . .	197–198°	W.	81,7°	79,5°	73°
i-Amylalkohols . .	195–196°	W., Essigester	77°	91°	80,3°

Über die Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen und der chem. Konstitution aktiver Stoffe veröffentlicht D. Hardin und S. Sikorsky[2] eine Abhandlung, die sich an die Hypothese Guyes anschließt, nach welcher die Größe des Drehungswinkels eine Funktion der Lage des Mol-schwerpunktes zu den Asymmetrieebenen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms ist.

M. Betti[3] konnte die Guyesche Hypothese an Aldehydverbb. des β-Naphtolbenzylamins nicht bestätigen.

Auf Veranlassung des Diss-gegners Kahlenberg hat Fr. L. Shinn[4] die Oudemansche Regel an aktiven Salzen in sehr verd. Lsg. geprüft und gefunden, daß die Drehungen der untersuchten Salze nur bei mäßigen, nicht aber bei sehr großen Verdd. zusammenfallen. Er leitet daraus einen Einwand gegen die elektrolytische Disstheorie ab.

Das optische Drehungsvermögen versch. Zuckerarten in flüssigen NH_3, $CH_3 \cdot NH_2$ und SO_2 hat R. S. Sherry[5] gemessen. Er konnte keine Mutarotation nachweisen.

---

1) J. chim.-phys. **5**. 557.
2) Ib. **6**. 584.
3) Gaz. chim. ital. **37**. I, 62; II, 5.
4) J. Physic. Chem. **11**. 201.
5) Proc. Chem. Soc. **23**. 110; J. Chem. Soc. **91**. 806.

Digitized by Google

Magnetische Rotation. — Das Hexatrien steht zum Benzol in demselben Verhältnis wie das Hexan zum Hexamethylen. Ein Vergleich der magnetischen Rotation dieser Verbb. war daher von Interesse und ist von W. H. Perkin sen.[1] ausgeführt worden. Er bestimmte die magnetische Rotation des Hexatriens zu 12,196. Da der Wert der Ringschließung sich früher aus dem Unterschiede von Hexan und Hexamethylen zu 0,982 ergeben hatte, so ergibt sich die magnetische Rotation des Benzols zu 11,214, der mit dem gefundenen 11,284 praktisch übereinstimmt und zugunsten der Kekuléschen Benzolformel spricht. Auf den übrigen reichen Inhalt der Arbeit, der die magnetische Refraktion usw. betrifft, sei hier nur hingewiesen.

W. H. Perkin jun. stellt dabei in Gemeinschaft mit J. L. Simonsen unter anderen Eigenschaften auch die magnetischen Rotationen der γ-Butin-α-α-dikarbonsäure und ähnliche Verbb. fest.

IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse.

Allgemeines. — Die Beziehungen zwischen der Rk-gschw. und der Temp. sind bisher rein empirischer Natur und ihre theoretischen Begründungen sind recht mangelhaft. Hans Goldschmidt[2] macht daher den zweifellos berechtigten Versuch, diese Beziehungen aus gaskinetischen Vorstellungen abzuleiten, und stellt dazu folgende Hypothese auf: Von sämtlichen Molekeln eines Gases werden nur jene reagieren, beziehungsweise sich in ihre isomere Konfiguration umwandeln (Autoracemisation), für welche die Gschw. ihres Schwerpunktes einen von dem wahrscheinlichsten Werte α abweichenden Betrag v erreicht oder übersteigt. Der Vf. setzt die Rk-gschw. der Anzahl reaktionsfähiger Molekeln nicht ohne weiteres proportional, da hierbei noch zwei Faktoren in Betracht kommen: 1. die Gschw, mit der die reaktionsfähigen Molekeln nachgeliefert werden, mit der sich also das durch Wegreagieren dieser Moleküle gestörte Maxwellsche Verteilungsgleichgewicht wieder einstellt; 2. die Gschw., mit der das Umklappen jedes einzelnen Moleküls erfolgt. Wenn diese beiden Gschww. von annähernd derselben Größenordnung sind, werden sie beide auf den Rk-verlauf Einfluß haben. Es fragt sich nun, inwieweit sind diese beiden Gschww. Temp-funktionen.

1) J. Chem. Soc. **91**. 816, 840, 848.
2) Diss. Breslau 1907.

Digitized by Google

Die Gschw. einer Umlagerungsrk. in einem idealen Gase erscheint nun in erster Annäherung bestimmt durch die Anzahl jener Moleküle, deren Gschw. einen bestimmten, extrem hohen Minimalwert erreicht oder übersteigt. Ist N die Gesamtzahl der Moleküle und p ein Proportionalitätsfaktor, so ergibt sich unter den gemachten Voraussetzungen die Gschw. des Umsatzes zu

$$-\frac{da}{dt} = k \cdot \alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot p \cdot \sqrt{\frac{v^2 + \alpha^2}{\alpha^2}} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}},$$

wo v die Gschw. eines Moleküls und α die wahrscheinlichste Gschw. ist. Wertet man die Gschw-konst. k aus, so erhält man für das Verhältnis der k-Werte bei zwei versch. Tempp. die Gleichung:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \tfrac{1}{2}\ln\frac{T_2 + A}{T_1 + A} - \tfrac{1}{2}\ln\frac{T_2}{T_1},$$

indem $\frac{N \cdot m}{2R} \cdot v^2 = A$ gesetzt ist. Hans Goldschmidt zeigt an einer Überschlagsrechnung, daß seine Hypothese mit bemerkenswerter Annäherung zur empirischen Gschw-gleichung von Arrhenius führt, nach der bekanntlich $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ ist. Auch für bimol. Rk. entw. Vf. eine ähnliche Gleichung und versucht dann, auf Grund seiner Hypothese die Temp-abhängigkeit chem. Gleichgewichte zu berechnen. Er erhält für die Gleichgewichtskonst. K den Ausdruck $\ln K = \ln\frac{k'}{k} = -\frac{N \cdot \frac{m}{2}(v_2^2 - v_1^2)}{R \cdot T} = \text{konst.}$, während thermodynamisch $\ln K = -\frac{Q}{RT} + \text{konst.}$ ist. Es ergibt sich mithin Q als Differenz der kinetischen Energien beider Mol-arten bei ihrer Umwandlungstemp.

Die Beschleunigung, welche ein chem. Vorgang erfährt, also den Differentialquotienten der Rk-gschw. nach der Zeit, hat A. Mieli[1] einer näheren mathematischen Betrachtung unterworfen. Die Rk-beschleunigung ist stets neg. und sagt im allgemeinen wenig aus. Nur das Studium von Katalysen, bei denen das Rk-produkt selbst katalytisch wirksam ist, und von adiabatischen Rkk. besitzt größeres Interesse.

A. J. J. Vandervelde[2] sucht an den Rkk. einiger Salzlsgg. nachzuweisen, daß die Rk-gschw. nicht von dem Ionisationsgrad

1) Ganz. chim. ital. **37**. II, 155.
2) Chem. Weekblad **4**. 381.

Digitized by Google

der Salzlsgg., sondern nur von der Art der Ionen abhängt. Für gewöhnlich dürfte dies auch zutreffen. Theoretisch kommt aber bei Ionenrk. auch noch die Gschw. der Nachbildung der verbrauchten Ionen in Betracht, die z. B. bei sehr tiefer Temp. sehr klein sein könnte. In diesem Falle würde also auch der Ionisationsgrad von Einfluß auf die Rk-gschw. sein.

Die bekannten Versuche von Spring u. a., daß auch feste Substanzen miteinander in Rk. treten können, werden von E. P. Perman[1] bestätigt und dahin eingeschränkt, daß bei vollkommener Abwesenheit von Wasser und andern ionisierenden Lsg-mitteln keine Rk. stattfindet. Vf. glaubt, daß die für gewöhnlich vorhandenen Spuren von Wasser zur Ionisation genügen und dadurch eine Umsetzung bewirken, indem sich ein Häutchen einer Lsg. auf den festen Partikeln bildet.

Gasreaktionen. — Der Mechanismus der Knallgasrk. ist trotz vieler mühseliger Untersuchungen noch immer nicht völlig aufgeklärt. A. W. Rowe[2] hat deshalb durch kinetische Messungen über die Gschw. der Knallgasvereinigung einen Einblick zu erhalten gesucht. Um die von der Form des Erhitzungsgefäßes und von andern katalytischen Umständen abhängige Explosionstemp. möglichst hinauszuschieben, wurde das Knallgas durch Wasserdampf verd. Es wurde versucht, die chem., im homogenen Gassystem sich abspielende Rk. von dem katalytisch beschleunigten Vorgange, der sich in einem heterogenen System abspielt, zu trennen, indem der Einfluß des Katalysators einmal möglichst gering, ein anderes Mal möglichst groß gemacht wurde. Zu diesem Zwecke wurde das Porzellanrk-gefäß einmal mit kleinen Porzellanstückchen angefüllt, ein anderes Mal leer verwendet. Die Versuchsergebnisse wurden nach den Gleichungen einer mono-, bi- und trimol. Rk. ausgewertet, ohne daß jedoch bei niedrigeren Tempp. irgendwo eine bemerkenswerte Konstanz der betreffenden Gschw-konstt. zutage getreten wäre. Indessen konnte festgestellt werden, daß die chem. Wirkung durch Tempsteigerung stets zunimmt und dann die katalytische übertrifft. Bei 902—905° konnte so eine genügende Konstanz der trimol. Gschw-konstt. erzielt werden. Bei tieferen Tempp. scheint sich der Vorgang monomol. abzuspielen, also wohl heterogen-katalytisch. Dies stimmt mit der Nernstschen Hypothese der heterogenen Rkk. überein, da der Temp-koeff. eines chem. Vorganges bedeutend größer ist als der eines

1) Proc. Roy. Soc. **79**. A, 310.
2) Z. physik. Chem. **59**. 41.

Digitized by Google

Diffusionsvorganges. Es wurde übrigens auch häufige Konstanz der bimol. Gschw-konst. gefunden. Doch ist diese Erscheinung nicht auf einen stufenweisen Verlauf der Rk. zurückzuführen, indem die eine der beiden Stufen sehr schnell verläuft, sondern dies hängt, wie Vf. zeigt, von der arithmetischen Gestalt der Formel ab. Die rein chem. Rk. des Knallgases verläuft also nach der Gleichung: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ und ist dem nach trimol.

Die Zers-gschw. des Eisenpentakarbonyls $Fe(CO)_5$ haben J. Dewar und H. O. Jones[1] leider nur qualitativ untersucht. Die Zers. verläuft unter der Einwirkung des Lichtes nach $2Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$ und geht im Dunkeln langsam wieder zurück. In versch. Lsg-mitteln ist die Zers-gschw. versch. Das Nonakarbonyl wird durch Erhitzen weiter zerlegt nach

$$2Fe_2(CO)_9 = 3Fe(CO)_5 + Fe + 3CO,$$

wobei sich intermediär vielleicht das Tetrakarbonyl $Fe(CO)_4$ bildet.

Die Karbonyle dürften geeignete Stoffe für reaktionskinetische Untersuchungen sein.

Anorganische Reaktionen in Lösungen. — Arsenige Säure wird durch Chromsäure zu Arsensäure oxydiert. R. E. de Lury[2] hat diesen Vorgang kinetisch verfolgt, indem er einen Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 auf As_2O_3 wirken ließ, die Rk. nach bestimmten Zeiten durch Ammoniumbikarbonat zum Stillstand brachte und die unverbrauchte As_2O_3-Menge jodometrisch bestimmte. Ist die Konz. der As_2O_3 ursprünglich a, die der $K_2Cr_2O_7$ c und die der H_2SO_4 gleich d, so ist die Rk-gschw. in verd. Lsgg. $\frac{dx}{dt} = K(a-x)c^{0,9} \cdot d^{1,4}$. K ergab sich bei 0° zu $83 \cdot 10^{-8}$. Der Temp-quotient ist ungewöhnlich klein und beträgt nur 1,3.

Das schon so vielfach untersuchte Problem des Verhaltens von Hypohalogeniten und unterhalogeniger Säure hat A. Skrabal[3] vom kinetischen Standpunkte aus ausführlich behandelt. In stark alkalischer Lsg. verläuft die Jodatbildung aus Hypojodit quantitativ über Jod, welches mit dem im Überschuß vorhandenen Hypojodit unter Bildung von NaJ_3O bezw. HJ_3O reagiert. Die „untertrijodide" Säure HJ_3O ist analog der Trijodwasserstoffsäure HJ_3 als eine lockere Verb. der unterjodigen Säure mit Jod aufzufassen und verhält sich demgemäß wie freies Jod. Für die Jodatbildung ist der Zerfall des

1) Proc. Roy. Soc. **79** A. 66.
2) J. Physic. Chem. **11**. 47.
3) Wien. Mon. **28**. 319.

Digitized by Google

Jodes der untertrijodigen Säure in Jodid und Jodat geschwindigkeitsbestimmend. Die Gschw. der Jodatbildung ist demnach der zweiten Potenz der Hypojodit- und der ersten Potenz der Jodidkonz. direkt und der ersten Potenz der OH′-Ionenkonz. umgekehrt proportional. Dies wurde durch das Experiment bestätigt.

Die Rk. der Hypojodite bei kleiner Jodionkonz. und die der Hypobromite in alkalischer Lsg. verläuft ebenfalls nach der zweiten Ordnung, doch ist die Abhängigkeit der Gschw. von der Konz. der OH′- und J′-Ionen bezw. Br′-Ionen eine unregelmäßige. Es sind Anzeichen vorhanden, daß die Halogenatbildung in diesen Fällen gleichzeitig zu einem Bruchteil nach der direkten, wahrscheinlich monomol. Rk., zu einem andern aber über Halogen, bezw. Hypotrihalogenit erfolgt. Die Gschww. der Hypohalogenitrkk., welche in der Reihenfolge Cl, Br, J zunehmen, verhalten sich, soweit ein Vergleich zulässig erscheint, wie $1 : 3 \cdot 10^4 : 3 \cdot 10^6$.

Für den Rk-mechanismus der Hypohalogenite stellt Skrabal folgendes Schema auf:

$HXO \rightarrow X^{\cdot} + OH'$	1. geschwindigkeitsbestimmend	}	momentan.
$X^{\cdot} + X' \rightarrow X_2$	2. momentan	}	
$HXO + X' \rightleftarrows X_2 + OH'$	I.		
$X_2 \rightarrow X^{\cdot} + X'$	3. geschwindigkeitsbestimmend	}	meßbar.
$X^{\cdot} \rightarrow X' + XO_3'$	4. momentan	}	
$X_2 \rightarrow X' + XO_3'$	II.		

Bei gehörigen Konzz. verläuft die geschwindigkeitsbestimmende Rk. 1. derartig rasch, daß die Stufe $X_2 + OH'$ zunächst erreicht werden muß. Letztere ist gegenüber der Ausgangsstufe $HXO + X'$ instabil und kann darum nur nach einem Gleichgewichte I entstehen. Ein weiterer Zerfall des Hypohalogenits ist erst möglich, wenn das freie Halogen unter Bildung von Halogenat weiter zerfällt. Durch die Zwischenbildung des Halogens nach I wird die Gschw. der Halogenatbildung, welche unter obigen Bedingungen sehr rasch erfolgen müßte, gewissermaßen abgetrennt. Die Rk-gschw. ist nach 3. der Konz. des freien Halogens proportional.

In dem Maße, als aus irgend einem Grunde die hinreichend rasche Einstellung des Gleichgewichts I unmöglich wird, verläuft die Rk. nach direktem Schema:

$HXO \rightarrow X^{\cdot} + OH'$	1. geschwindigkeitsbestimmend	}	momentan.
$X^{\cdot} \rightarrow X' + XO_3'$	2. momentan	}	
$HXO \rightarrow X' + XO_3'$	I.		

Digitized by Google

Mit dem allmählichen Übergang des ersten Mechanismus in diesen letzteren erfährt die Gschw. der Halogenatbildung zunächst eine Beschleunigung. Bei sehr geringer Gschw. der geschwindigkeitsbestimmenden Rk. 1. wird die laufende Konz. von X' so gering, daß der Vorgang nur mehr unter Bildung der beständigen Produkte nach dem Schema

$$\left.\begin{array}{ll} HXO + H' \rightarrow X' & \text{1. geschwindigkeitsbestimmend} \\ X' \rightarrow X' + O_2 & \text{2. momentan} \end{array}\right\} \text{meßbar.}$$

$$HXO \rightarrow X' + O_2$$

verlaufen kann.

Die Gschw. des Hypohalogenitzerfalles wächst in demselben Maße, als die Tendenz der Halogene und der Hypohalogenite, Halogenationen zu bilden, zunimmt.

Die schon so oft untersuchte Rk. zwischen $KBrO_3$, KJ und HCl hat R. H. Clark[1] von neuem untersucht und gefunden, daß die Gschw. dieses Vorganges bei 30° der Konz. des Bromats und des Jodids und dem Quadrate der Konz. der HCl proportional ist. Der Temp-quotient ist 1,85.

In einer zweiten Abhandlung[2] untersucht der Vf. denselben Vorgang in Ggw. von $K_2Cr_2O_7$ und findet, daß hierbei mehr Jod ausgeschieden wird. Er sucht den Überschuß durch eine Nebenrk. zu erklären, deren Gschw. der Konz. des Bromats, Jodids, $K_2C_2O_7$ und der Säure proportional ist. Clark glaubt hier den Typus einer neuen Art von Katalyse aufgefunden zu haben, da das Chromat bei der Rk. nicht verbraucht wird. Der Temp-quotient sinkt von 0° bis 30° von 1,85 bis auf 1,19.

Die Gschw. der Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Jod hat B. D. Steele[3] untersucht und gefunden, daß die Oxydation nicht nur bis zur phosphorigen Säure, sondern auch bis zur Phosphorsäure fortschreiten kann. Bei Anwesenheit von H-Ionen wird nur H_3PO_3, bei Anwesenheit von Alkali H_3PO_4 gebildet. Der Temp-quotient betrug 3,1.

Die Oxydation des Natriumsulfits durch Sauerstoff wird bekanntlich durch einige Katalysatoren beschleunigt, durch andere stark gehindert. Um zu entscheiden, ob diese Stoffe den Sauerstoff oder das Natriumsulfit beeinflussen, haben R. Kremann und K. Hüttinger[4] die analoge Rk. der Thiosulfatbildung aus Natriumsulfit und

1) J. Physic. Chem. **10**. 679 (1906).
2) Ib **11**. 353.
3) J. Chem. Soc. **91**. 1641.
4) W. Mon. **28**. 901.

Digitized by Google

Schwefel untersucht. Es ergab sich, daß die Gschw-konst. weder durch Glyzerin, noch durch Traubenzucker beeinflußt wird, so daß diese Katalysatoren zweifellos nur die Wirksamkeit des Sauerstoffes beeinflussen.

Um festzustellen, in welcher Molekülzahl der Sauerstoff bei den Autoxydationsrkk. in Wirkung tritt, hat G. Just[1] die Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobikarbonats auf kinetischem Wege untersucht. Eine kinetische Untersuchung eines Autoxydationsvorganges, bei der der Einfluß aller Stoffe, von denen der Rk-verlauf abhängig ist, quantitativ ermittelt wurde, liegt bisher nicht vor. W. Manchot[2] bestimmte nur die Anzahl der Moleküle des Autoxydators, die an der Rk. teilnehmen. Es wurde ein Sauerstoffstrom von bestimmter Gschw. und Mischung mit CO_2 durch eine bekannte Lsg. von Ferrobikarbonat geleitet und der Fortgang der Rk. titrimetrisch mit Permanganat bestimmt. Hierbei ergab sich, daß der Vorgang in bezug auf mol. Sauerstoff von der ersten Ordnung ist, daß also der Sauerstoff in Übereinstimmung mit den Autoxydationstheorien als O_2 und nicht als O reagiert. Ebenso ist die Rk. in bezug auf den Eisengehalt von erster Ordnung. Jedoch nimmt die Gschw. des Vorganges mit steigendem Partialdrucke des CO_2 stark ab und ist umgekehrt proportional dem Quadrate der Kohlendioxydkonz. Die Rk-gschw. wird also ausgedrückt durch $\frac{dx}{dt} = K \cdot [\text{Eisensalz}] \cdot [O_2] : [CO_2]^2$. Da das Quadrat der Kohlendioxydkonz. bei diesem irreversiblen Vorgange im Nenner vorkommt, so kann das CO_2 als solches nicht am Vorgange direkt beteiligt sein, sondern nur indirekt durch einen Stoff, mit dem es im Gleichgewichte steht. Die einfachste Erklärung ist, daß das Eisenbikarbonat hydrolysiert ist und daß nur das $Fe(OH)_2$ antoxydiert wird: $Fe(HCO_3)_2 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,CO_2$, oder $[Fe(OH)^2] = k \frac{[Fe(HCO_3)]_2}{[CO_2]^2}$. Es ergibt sich dann die Gschw-gleichung $\frac{dx}{dt} = K' \cdot [Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [O_2] \cdot [OH']^2$.

Kupfernitrit wird in wäss. Lsgg. nach Pr. Ch. Ray[3] durch den Luftsauerstoff oxydiert, und zwar soll diese Autoxydation monomol. verlaufen, wenn die Konz. des gelösten O_2 konstant gehalten wird.

Die bekannte Ozonrk. der Schwärzung eines Silberbleches gelingt sehr häufig nicht. Die Ursachen scheinen W. Manchot und W. Kampschulte[4] aufgefunden zu haben. Am deutlichsten erfolgt

1) Berl. Ber. **40**. 3695.
2) Z. anorg. Chem. **27**. 397 (1901).
3) J. Lond. Chem. Soc. **91**. 1405.
4) Berl. Ber. **40**. 2891.

Digitized by Google

die Rk. um 240° herum. Sie wird außerdem durch geringe Mengen versch. Stoffe katalytisch beschleunigt. Von diesen Katalysatoren ist vor allem Fe_2O_3 zu nennen, das auch in dem vielfach empfohlenen Sand- und Schmirgelpapier enthalten ist. Die Vff. nehmen an, daß reines, oxydfreies Ag nicht mit O_3 reagiert. Hierzu ist das Vorhandensein einer, wenn auch sehr minimalen Oxydschicht erforderlich. Hg verhält sich dem O_3 gegenüber ganz analog wie Ag.

G. Bredig, W. Fraenkel und E. Wilke[1] haben die Bildung des Kalkstickstoffes aus Calciumkarbid und Stickstoff eingehend untersucht und gefunden, daß die totale Rk-gschw. in jedem Augenblick und unter sonst gleichen Umständen dem Druck des N_2-Gases proportional ist.

Organische Reaktionen in Lösungen. — Die Gschw. der Addition von Jod an Allylalkohol haben W. Herz und Br. Mylius[2] gemessen. Brom lagert sich unmeßbar schnell an. Das bei der Rk. $J_2 + CH_2:CH\cdot CH_2O \rightarrow CH_2J\cdot CHJ\cdot CH_2OH$ entstehende Gleichgewicht ist sehr weit zugunsten des Dijodpropylalkohols verschoben, so daß man die Rk. praktisch als vollständig verlaufend annehmen kann. In Chloroformlsg. verläuft die Addition bimol., wenn die Konz. des Allylalkohols wesentlich größer als die des Jods ist. Bei 25° ist $K = 2{,}8\cdot 10^{-3}$. Sind die Konzz. der Komponenten annähernd gleich, so sinkt die bimol. Konst. merkwürdigerweise. In CS_2 und $CHCl_3$ stimmen die Konstt. bei gleichen Konzz. annähernd überein. In CCl_4 verläuft die Rk. etwas schneller. Die Rk-gschw. in Gemengen der drei Lsg-mittel ist nicht additiv, sondern scheint bei gewissen Mischungsverhältnissen durch ein Minimum zu gehen.

Die Fähigkeit einer Äthylenbindung, Brom zu addieren, hängt von der Natur der Radikale ab, welche sich an den beiden Äthylenkohlenstoffatomen befinden. H. Bauer und H. Moser[3] untersuchen daher den Einfluß dieser Radikale auf die Gschw. der Bromanlagerung weiter. Die Rk. zwischen Brom und Stilben in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff verläuft vollständig und ist nach Ansicht der Vff. bimol. Dasselbe findet auch beim Methylstilben statt. Indessen scheint dem Berichterstatter die Konstanz der bimol. Gschwkonst., auch wenn man von den ersten Werten absieht, recht mangelhaft zu sein und ein Minimum aufzuweisen. Das α-Phenylzimtsäurenitril und seine Derivate bildet mit seinem Bromadditionsprodukte

1) Z. f. Elektroch. **13**. 611.
2) Berl. Ber. **40**. 2898.
3) Ib. **40**. 918.

Digitized by Google

in CCl_4-Lsg. ein gut bestimmbares Gleichgewicht, das die Vff. von beiden Seiten her kinetisch untersucht haben. Sehr merkwürdig ist die Verschiebung dieser Gleichgewichte durch Belichtung. Das α-Phenyl-o-Nitrozimtsäurenitril z. B. addiert im Dunkeln nur 4 %, bei Belichtung aber 34 % Brom. Bauer und Moser glauben aus ihren Versuchen folgende Schlüsse ziehen zu dürfen, die aber wohl noch einer eingehendere Begründung bedürfen: „Aus diesen Messungen ist nun auch ohne weiteres der enorme Einfluß der Konstitution auf die Bromadditionsfähigkeit ersichtlich, welcher sich zahlenmäßig in den Gleichgewichtskonstt. ausdrücken läßt. Beim Stilben und Methylstilben ist das Gleichgewicht so zugunsten des Dibromids verschoben, daß praktisch die Rk. zu Ende geht; ersetzt man jedoch ein Wasserstoffatom im Stilben oder die Methylgruppe im Methylstilben durch eine CN-Gruppe (α-Phenylzimtsäurenitril), so wird durch Verschiebung des Gleichgewichtes die Additionsfähigkeit der Doppelbindung vermindert, die Rk. geht nicht zu Ende. Eine Verminderung der Additionsfähigkeit findet auch statt, wenn man in einem Phenylrest ein Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe ersetzt, wie es das Beispiel des α-Phenylzimtsäurenitrils und seines o-Nitroderivates zeigt."

Die Addition von Jod durch Acetylensäure haben Th. C. James und J. J. Sudborough[1] zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht und ist durchweg als bimol. Rkk. erkannt. Phenylpropiolsäure addiert J schneller als Tetrolsäure, ferner ist die Rk. der Phenylpropiolsäure in H_2O schneller als in C_2H_5OH. In letzterem Falle ist der Vorgang umkehrbar.

Die Anlagerung von Brom an ungesättigte Säuren, die Herz und Mylius und dann auch Sudborough und Thomas in nicht wäss. Lsg-mitteln kinetisch verfolgt haben, wurde von E. Barett und A. Lapworth[2] in wäss. Lsgg. gemessen, und zwar wegen des Einflusses des Lichtes bei künstlicher Belichtung. Die Bromierung von Zimt- und Crotonsäure verläuft sehr rasch. Daher konnte die Rk-gleichheit nicht geprüft werden. Bei der Benzylidenmalonsäure ist der Vorgang trimol. Die Bromierung der β-Monobromzimtsäure erfolgt in Ggw. von HCl oder KCl bimol.

H. Goldschmidt hat seine Untersuchungen über die Gschw. der Esterbildung in völlig wasserfreiem Alkohol und in Alkohol-Wassermischungen in Gemeinschaft mit O. Udby[3] fortgesetzt. Im theoretischen Teile gibt Goldschmidt eine Theorie der Esterbildung

1) Proc. Chem. Soc. **23**. 136; J. Chem. Soc. **91**. 1037.
2) Proc. Chem. Soc. **23**. 18.
3) Z. physik. Chem. **60**. 728.

Digitized by Google

unter dem Einfluß der katalysierenden Säuren bezw. des katalysierenden Wasserstoffions. „Man muß dann annehmen, daß sich das Wasserstoffion an einen der reagierenden Stoffe, also entweder an die zu veresternde Säure oder an den Alkohol unter Bildung eines komplexen Ions anlagert, und daß dieses letztere dann weiter reagiert, wodurch das Wasserstoffion wieder in Freiheit gesetzt wird. Im ersteren Fall ist das komplexe Ion, wenn wir etwa die Rk. sich zwischen Essigsäure und Äthylalkohol abspielen lassen $(C_2H_4O_2, H)^{\cdot}$, im letzteren $(C_2H_6O, H^{\cdot})$." Vf. zeigt nun, daß die Rk. in beiden Fällen, bei genügendem Überschuß von Alkohol, monomol. verlaufen muß. Die monomol. Gschw-konstt. zeigen aber einen Gang, ein Fallen, was auf die bei der Veresterung eintretende Bildung von Wasser zurückzuführen ist. „Diese Wasserwirkung kommt nun in ganz versch. Weise zum Ausdruck, je nachdem, wie man sich das wirksame komplexe Ion zusammengesetzt denkt, und so gestatten gerade die Abweichungen von der Rk. erster Ordnung einen tieferen Einblick in den Rk-verlauf." Nur die Folgerungen der zweiten Annahme, daß sich das Wasserstoffion an den Alkohol anlagert, stimmen mit der Erfahrung überein. In diesem Falle muß die Hydrolyse des komplexen Ions $(C_2H_6O, H)^{\cdot} + H_2O = C_2H_6O + (H_2O \cdot H)^{\cdot}$ von der Natur der zu verestemden Säure unabhängig sein. Die Hydrolysenkonst. dieses Gleichgewichtes erwies sich bei nahezu allen untersuchten Säuren zu $\nu = 0{,}15$. Die Vff. bringen zur Stütze dieser Theorie ein größeres Versuchsmaterial. Die Veresterungen, die bei 25° und in alkoholischer Salzsäure vorgenommen worden waren, betreffen die Phenylessigsäure, die Essigsäure, Propion-, n-Butter-, Monochloressig-, Dichloressig-, Trichloressig- und Benzoesäure.

H. Goldschmidt und V. Scholz[1] bringen Versuche über die Verseifungsgschw. einiger Keto- und Oxysäureester, die viel Licht auf das chem. Verhalten des Acetessigesters und ähnlicher Verbb. werfen. Der kinetisch bisher als Dimethylacetessigsäureäthylester untersuchte Stoff hat sich als der Methylester herausgestellt. Die alkalische bimol. Verseifungskonst. des Diäthylacetessigsäureäthylesters wurde bei 25° zu 0,0058 festgestellt, während der Dimethylacetessigsäuremethylester die bedeutend größere Konst. 2,43 besitzt, ein Unterschied, der sehr auffallend ist. Im Gegensatz zu diesen Dialphylderivaten zeigt der Acetessigsäuremethylester ebenso wie der schon früher untersuchte Äthylester[2] abnorme Gschw-verhältnisse. Dies

1) Berl. Ber. **40**. 624.
2) Ib. **32**. 3390 (1899); **33**. 1140 (1900).

Digitized by Google

ist darauf zurückzuführen, daß der Acetessigester in alkalischer Lsg. als Alkaliacetessigester vorhanden ist, der zum geringen Teile hydrolysiert ist. Nur der freie Ester reagiert mit den Hydroxylionen und die entstehende Acetessigsäure bindet nur ein Molekül Base. Die Verseifungsgschw. ist durch die Formel gegeben $\frac{dx}{dt} = k \cdot \varkappa (a - x - \xi)$, worin k die wahre Gschw-konst. des freien Acetessigesters, $\varkappa$ die hydrolytische Konst. des Natracetessigesters bedeutet. $a - x$ ist die jeweilige Konz. der Salzmenge, die durch völlige Absättigung von Ester und Base entstehen kann; ξ ist der hydrolytisch gespaltene Anteil dieser Salzmenge, so daß also $a - x - \xi$ die wirklich vorhandene Konz. des Salzes bedeutet. Da ξ klein gegen $a - x$ wird, wenn die Verseifung durch starke Basen bewirkt wird, so kann es dann dagegen vernachlässigt werden und es kommt eine Gschw-gleichung erster Ordnung zustande. Die so erzielte Gschw-konst. nähert sich um so mehr dem Produkt $k \cdot \varkappa$, je kleiner ξ im Verhältnis zu $a - x$ wird. Beim Acetessigsäuremethylester ist $k \cdot \varkappa = 0{,}0975$. Die hydrolytische Konst. ergibt sich aus der Gleichgewichtsgleichung $\frac{\xi^2}{(a - x - \xi)(a - \xi)} = \frac{\varkappa}{K_B}$, wo K_B die Affinitätskonst. der betreffenden freien Base ist. Es ergab sich $\varkappa$ im Mittel $= 0{,}00065$, und derselbe Wert war früher auch für den Äthylester gefunden worden. Demnach sind die Affinitätsgrößen des Acetessigsäuremethyl- und -äthylesters gleich $2 \cdot 10^{-13}$. Die wahre Gschw-konst. der Verseifung des Acetessigsäuremethylesters ergibt sich somit zu $k = 57{,}7$ und ist doppelt so groß wie die des Äthylesters. Beim Äthyl-acetessigsäureäthylester liegen die Verhältnisse wegen der viel größeren Hydrolyse des Natriumsalzes komplizierter, weil ξ nicht vernachlässigt werden kann. Die Vff. zeigen jedoch, wie man auch in diesem Falle $k \cdot \varkappa$ experimentell bestimmen kann. Indessen zeigt der Wert dieses Produktes bei allen Versuchsreihen einen Gang. Ebenso wie der Acetessigester bedeutend langsamer verseift wird als seine Alkylsubstitutionsprodukte, wird auch der Salicylsäuremethylester in alkalischer Lsg. viel langsamer als seine Alkylsubstitutionsprodukte aufgespalten. Man muß also auch hier bei dem Salicylsäureester Salzbildung annehmen, wobei in geringer Menge auch ein Dinatriumsalz entsteht. Die Versuche bestätigten diese Auffassung.

Eine Rk., die nicht nur als Folgerk., sondern auch vor allem wegen des ungewöhnlichen Einflusses der Wasserstoffionen bemerkenswert ist, hat R. Kremann[1] studiert, indem er neutrale Alkylsulfate

1) W. Mon. 28. 13.

Digitized by Google

der sauren und der alkalischen Verseifung unterwarf. Wegen der Schwerlsl. der neutralen Alkalysulfate ist die Verseifung eine heterogene Rk., die monomol. verläuft und infolge der Konz-vermehrung der Wasserstoffionen durch die Bildung des sauren Sulfates mit steigender Gschw. sich abspielen sollte. Überraschenderweise ist aber die Gschw-konst. von der Wasserstoffionenkonz. unabhängig, und auch ein Zusatz von freien H_2SO_4 wirkt auf den Vorgang nicht beschleunigend, bei höheren Konzz. sogar verzögernd ein, eine Erscheinung, die auch schon Prätorius[1] bei der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters beobachtet hat.

Bei der Verseifung durch Alkali tritt eine bedeutende, der Alkalikonz. proportionale Steigerung der Rk-gschw. ein, was wegen des Zusammenhanges der H'- und OH'-Konzz. nicht recht erklärlich ist. Führt man die Verseifung nicht durch H_2SO_4, sondern z. B. durch HCl aus, so treten Nebenrkk. auf, indem eine Umesterung unter Bildung von Chloräthyl stattfindet.

Bemerkenswert ist der abnorme Temp-quotient der Rk. der Abspaltung der ersten Alkylgruppe, der ungefähr 4 beträgt. Kremann will diesen ungewöhnlich großen Wert als eine charakteristische Eigenheit heterogener Vorgänge ansehen und glaubt nicht, daß physikalische Vorgänge den chem. gegenüber sich durch abnorme kleine Temp-quotienten auszeichnen.

A. Prätorius[2] hat sich weiter mit der alkoholischen Verseifung der Benzolsulfosäureester beschäftigt und gefunden, daß die Methyl- und Äthylester in Methyl- und Äthylalkohol mit einem H_2O-Gehalte von 0 bis ungefähr 10 % entsprechend dem Massenwirkungsgesetze verseift werden. Der Methylester zeigt etwas größere Rk-fähigkeit als der Äthylester. In einem und demselben Alkohol ist das Verhältnis zwischen der H_2O- und der Alkoholwirkung konstant und vom Ester unabhängig. Die Wirkung des Alkalis auf die Sulfoester in Wasser-Alkoholgemischen ist eine Wirkung des Hydroxyl-, bezw. des Äthoxylions. Das Wasser spielt bei der alkalischen Verseifung eine recht komplizierte Rolle. Einerseits erhöht es bei sonst gleichen Umständen die Diss. des Alkalis, was durch die Leitf-messungen dargetan wurde. Andererseits bewirkt das Wasser neben dieser Vermehrung der aktiven Masse des Alkalis durch Änderung des Mediums Veränderungen der Gleichgewichtskonstt. der alkalischen Verseifung. Bei sehr kleinen H_2O-Konzz. liegt die Möglichkeit einer beschleuni-

1) Dieses Jahrb. **12**. 155 (1905); **13**. 123 (1906).
2) W. Mon. **28**. 767.

Digitized by Google

genden Wirkung des Wassers vor. Bei größeren Konzz. soll es aber auf die alkalische Verseifung verzögernd wirken. Infolge der durch das H_2O hervorgebrachten Änderung des Mediums ist es nicht möglich, zu entscheiden, ob das Wasser die Alkaliwirkung nach dem Massenwirkungsgesetz beschleunigt oder nicht.

Eine XVI. Abhandlung zu den Wegscheiderschen Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren wird von P. Cahn-Speyer[1] gebracht, der die Abkömmlinge der Aminoterephtalsäure untersucht hat. Die XVII. Abhandlung rührt von R. Wegscheider[2] selbst her und betrifft die Aminoterephtalestersäuren.

A. Kailan[3] hat seine Untersuchungen über die Veresterungen org. Säuren durch alkoholische Salzsäure fortgesetzt. Die Veresterungsgschww. der drei Oxybenzoesäuren waren in wasserarmem Alkohol der HCl-Menge proportional. In wassereicherem Alkohol sind die Gschw-konstt. vom Wasser- und Salzsäuregehalte des verwendeten Alkohols abhängig. Weder in wasserarmem noch in wasserreichem Alkohol werden m- und p-Oxybenzoesäureäthylester verseift. Vf. knüpft an seine experimentellen Untersuchungen noch einen Vergleich des Verhaltens der Oxybenzoesäuren mit dem der Benzoesäure und der Nitro- und Amidobenzoesäuren. Auf die Ergebnisse der Veresterungsversuche desselben Vf. mit den drei Nitrobenzoesäuren[4], den Dinitrobenzoesäuren, Dioxybenzoesäuren, der Pyridinmonokarbonsäuren, der Anis- und Gallussäure, der α- und β-Naphtoesäure, der Zimt-, Hydrozimt- und der Nitrozimtsäuren, der p-Mandel- und der Benzoylameisensäure sei hier nur hingewiesen.

Die Esterifizierungskonstt. einiger substituierter Acrylsäuren haben J. J. Sudborough und E. R. Thomas[5] gemessen. Die Veresterungskonstt. mit Methylalkohol bei 15° waren bei der Zimtsäure 0,481, β-Äthylacrylsäure 0,746, Allylessigsäure 19,94, Phenylisokrotonsäure 35,5, Äthylidenpropionsäure 37,1. Aus diesen Zahlen ergibt sich der starke verzögernde Einfluß der α-β-Doppelbindung.

Die Gschw. der Chloräthylbildung aus Salzsäure und Alkohol hat A. Kailan sowohl in wasserarmem Alkohol[6] untersucht, wo sich die Gschw. als monomol. und unabhängig von der HCl-Konz. heraus-

1) W. Mon. **28**. 803.
2) Ib. **28**. 819.
3) Ib. **28**. 115, 571, 673, 705, 965, 1069, 1137.
4) Lieb. Ann. **351**. 186
5) J. Chem. Soc. **91**. 1033; Proc. Chem. Soc. **23**. 146.
6) Lieb. Ann. **351**. 186.

Digitized by Google

stellte, als auch in wasserreicheren Alkohollsgg.[1] Hier nimmt die Konst. der Chloräthylbildung bei größeren HCl-Konzz. beträchtlich höhere Werte an als für kleinere. Ein solcher Gang der Konstt. ist bereits in Alkohol von 99,90 Gewichtsproz. vorhanden. Vf. stellt eine Interpolationsformel auf, die die Abhängigkeit der Konstt. vom H_2O- und HCl-Gehalt darstellt.

A. Kailan[2] hat ferner die Gschw. bestimmt, mit der Alkohol beim Kochen mit Kalk entwässert wird. Von Interesse ist das Ergebnis, daß das geeignetste Verhältnis zwischen Kalk und Alkohol etwa 0,55 kg Kalk pro Liter Alkohol von 92—93 Gewichtsprozz. ist; damit erhält man nach etwa $3^1/_2$ Stunden einen Alkohol von 99,5 %, nach ungefähr 6 Stunden einen solchen von 99,9 % und darüber.

Die schon von W. Ostwald eingehend studierte Hydrolyse der Amide durch Säuren untersucht J. C. Crocker[3] an versch. Amiden mit Hilfe der Leitf. und findet, daß sie genau bimol. verläuft. Die Gschw. der Zers. nimmt in der Reihenfolge ab: Formamid, Propionamid, Acetamid, Isobuttersäureamid, Capronsäureamid, Butter- und Valeriansäureamid. Die relativen Werte der Gschw-konstt. dieser Amide sind innerhalb der untersuchten Tempp. davon unabhängig. Zwischen der Verseifungsgschw. der Amids und der Stärke der zugehörigen Säure besteht irgend eine noch unbekannte Beziehung, die sich in einem angenäherten Parallelismus zu erkennen gibt.

Auch die alkalische Amidhydrolyse[4] ist bimol., jedoch ist die Reihenfolge der Amide etwas geändert. Der Temp-quotient der alkalischen Rk. ist etwas kleiner als der der sauren Hydrolyse.

Eine Fortsetzung seiner Versuche über die Rk-kinetik der Nitrierung[5] gibt H. Martinsen.[6] Als geeignete Substanzen erwiesen sich p-Chlornitrobenzol und 4,6-Dinitro-m-Xylol, weil sie so langsam reagieren, daß der Fortschritt der Rk. bequem im Nitrometer verfolgt werden kann. Der Gschw-zuwachs, welchen der Vorgang erleidet, wenn er nicht in monohydratischer Säure (H_2SO_4), sondern in Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,839 $15^0/4^0$ vor sich geht, ist von der Natur des org. Stoffes nicht unabhängig. Die Benzolderivate ordnen sich vielmehr in dieser Beziehung in zwei Gruppen; die erste ist dadurch charakterisiert, daß das Verhältnis zwischen der Nitrier-

1) W. Mon. **28**. 559.
2) Ib. **28**. 927.
3) Proc. Chem. Soc. **23**. 63; J. Chem. Soc. **91**. 593.
4) Ib. **23**. 135; Ib. **91**. 952.
5) Dieses Jahrb. **11**. 117 (1904).
6) Z. physik. Chem. **59**. 605.

Digitized by Google

konst. für H_2SO_4 aq. als Medium und der Konst. für H_2SO_4 als Medium bei 3 liegt, während die zweite Gruppe einen viel größeren und schwankenden Wert hat. Zur ersten Gruppe gehören die Alkyl-, Halogen-, Nitro-, Hydroxyl- und Hydroxalkylderivate des Benzols. Zur zweiten Gruppe gehören die Carboxyl- und Sulfoderivate. Der Temp-quotient der ersten Gruppe liegt bei Temp. -25^0-30^0 bei 3. Ein bedeutender Zusatz von P_2O_5 zur wasserhaltigen H_2SO_4 hat keinen Einfluß auf die Nitriergschw. Die Größe der Nitrierkonst. des Nitrobenzols nimmt vom Medium $H_2SO_4 \cdot 0{,}3\,H_2O$ bis zum Medium $H_2SO_4 \cdot 0{,}04\,SO_3$ stetig mit abnehmenden Wassergehalten ab, und zwar ungefähr linear. Nach ihrer Wirkung lassen sich die versch. Substituenten in folgender Reihe anordnen:

$$NO_2 > SO_3H > COOH > Cl < CH_3 < OCH_3 < OC_2H_5 < OH,$$

worin Chlor in die Mitte gestellt ist, weil es bald beschleunigend, bald hemmend wirkt. Je mehr links vom Cl, desto stärker hemmt der betreffende Substituent. Rechts beschleunigen sie immer stärker. Hervorzuheben ist die Beobachtung, daß die hemmenden Substituenten eine Untergruppe in m-Stellung orientieren, während die beschleunigenden Substituenten und das neutrale Chlor in o- und p-Stellung orientieren.

Die Gschw. der Bildung und Zers. des Quecksilberäthanolchlorids C_2H_5OHgCl ist von J. Sand und F. Breest[1] auf Grund von Leitf.-Zeitmessungen diskutiert und hier schon besprochen worden.[2]

Ebenso wie schweflige Säure in wäss. Lsg. mit Aldehyden teilweise zu aldehydschwefliger Säure[3] zusammentritt, vereinigt sich auch die Thioschwefelsäure nach O. Schmidt[4] mit Aldehyden teilweise zu Aldehydthioschwefelsäure. Je weiter das Gleichgewicht infolge der Konz-vermehrung des Formaldehyds z. B. nach der Seite der Formaldehydthioschwefelsäure verschoben ist, desto geringer und langsamer ist auf Zusatz einer Säure die infolge Zersetzung der freien Thioschwefelsäure auftretende S-Abscheidung. Die unvollständige Vereinigung des Formaldehyds mit Thioschwefelsäure soll nach der Auffassung des Vf. monomol. verlaufen. Hierfür spricht jedoch weder die Tabelle mit ihren wechselnden Gschw-konstt. noch auch die bimol. Rk-gleichung. Auch durch Jod läßt sich die Thioschwefelsäure in Formaldehydlsgg. nach einiger Zeit infolge der Aldehydthioschwefelsäurebildung nicht mehr nachweisen.

1) Z. physik. Chem. **59**. 424.
2) Dieses Jahrb. **14**. 100.
3) W. Kerp, Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **21**. 180, 372 (1906).
4) Berl. Ber. **40**. 865.

Digitized by Google

Der Zerfall der Malonsäure in essigsaurer Lsg. in CO_2 und CH_3COOH verläuft nach J. Lindner[1] monomol.

Auch eine andere org. Umsetzung, die alkalische Verseifung der Alkylnitrate, vermag nach P. Klason und T. Carlson[2] auf mehrere Weisen zu verlaufen: $R \cdot NO_3 + KOH = KNO_3 + R \cdot OH$, und, ebenfalls in Ggw. von Mercaptanen,

$R \cdot NO_3 + KOH + 2\,R_1 \cdot SH = R \cdot OH + KNO_2 + R_1 \cdot S \cdot S \cdot R_1 + H_2O$.

Diese zweite Rk. scheint sich in zwei Stufen abzuspielen: $R \cdot NO_3 + KOH = RO \cdot OH + KNO_2$ und $RO \cdot OH + 2\,R_1 \cdot SH = ROH + R_1 \cdot S \cdot S \cdot R_2 + H_2O$. Der Zweck ihrer Untersuchung ist, zu beweisen, daß diese intermediären Peroxyde in der Tat entstehen. Es muß das Verhältnis, in welchem das Alkylnitrat durch die zwei angenommenen Rkk. verbraucht wird, unabhängig von der relativen Gschw. dieser Vorgänge sein. Dieser Schluß wurde auch am Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl- und Isoamylnitrat bestätigt. Ferner ergab sich, daß die Verseifung der org. Nitrate durch Alkali sowohl bei der Nitrat- wie auch bei der Nitritbildung eine Rk. zweiter Ordnung ist. Die an die Nitritbildung sich anschließende Oxydation des Mercaptans ist eine sekundäre Folgerk. Zum Schluß weisen die Vff. darauf hin, daß die gleichzeitige Nitrat- und Nitritbildung ihren Grund nicht in zwei tautomeren Formen des Alkylnitrats, sondern im Bau dieser Verbb. selbst haben muß.

Eine neue Methode zum Studium intramol. Umwandlungen gründen T. S. Patterson und Andrew McMillan[3] darauf, daß Umlagerungen im Molekül eines inaktiven Stoffes, der in einem aktiven Lsg-mittel gelöst ist, eine schrittweise Veränderung des Drehungsvermögens dieses aktiven Lsg-mittels zur Folge haben können. Es läßt sich so auf kinetischem Wege der Fortschritt der mol. Veränderung des gelösten inaktiven Stoffes verfolgen. Löst man z. B. das inaktive Benz-syn-aldoxim in Äthyltartrat auf, so geht die anfängliche Drehung von 13,95° auf 10,70° zurück, weil sich das Synaldoxim in das Antialdoxim umlagert. Ganz analog konnte auch der Übergang der Enol- in die Aldoform beim Phenyl-formylessigester verfolgt werden. Die Vff. studierten weiterhin den Einfluß des Anis-syn-aldoxims auf das Drehungsvermögen des Methyl-, Äthyl- und Propyltartrats und der entsprechenden Malate. Die Umlagerungen entsprechen in allen Fällen einer monomol. Rk. Bei 20° ergaben sich folgende Gschw-konstt.

1) W. Mon. **28**. 1041.
2) Berl. Ber. **40**. 4183.
3) Ib. **40**. 2564; J. Chem. Soc. **91**. 504.

Digitized by Google

Lsg-mittel	1000 k	Lsg-mittel	1000 k
Weinsäuremethylester . .	3,0	Äpfelsäuremethylester . .	5,0
Weinsäureäthylester . . .	1,8	Äpfelsäureäthylester . . .	6,7
Weinsäurepropylester . .	1,0	Äpfelsäurepropylester . .	8,4

Die Größenordnung von k ändert sich bei diesen beiden Reihen also im entgegengesetzten Sinne. Die Vff. kommen ferner zu dem Schlusse, daß die Gschw. der Oximumlagerung in keiner Weise von der Viskosität des Mediums abzuhängen scheint, da sie in dem zäheren Methyltartrat schneller vor sich geht als in dem beweglicheren Propyltartrat. Zum Schluß benutzen die Vff. ihre Methode, um auf kinetischem Wege nachzuweisen, daß sich das m-Nitrobenz-synaldoxim in die entsprechende Antiform umlagert und daß daher diese beiden Oxime im gleichen Verhältnis zueinander stehen, wie die des Benz- und Anisaldehyds.

Im Anschluß an diese kinetischen Arbeiten sei erwähnt, daß Th. St. Patterson, A. Henderson und Fr. W. Fairlis[1] das Drehungsvermögen des Weinsäureäthylesters in Maleinsäure- und Fumarsäureester als Lsg-mittel bestimmt haben, aber nur unwesentliche Differenzen fanden.

Da die l-Menthyl- und l-Bornylester der stereoisomeren Mandelsäuren nicht nur optische Verschiedenheiten, sondern auch andere physik. Unterschiede wie Schmelzpunkt usw. aufweisen, so war zu erwarten, daß auch die Esterifizierungs- und Verseifungsgschww. der entsprechenden Isomeren versch. sind. A. McKenzie und H. Br. Thompson[2] fanden, daß die alkalische Verseifung dieser Verbb. bimol. verläuft und daß sowohl die l-Menthyl- als auch die l-Bornylester als d-Mandelsäure schneller verseift werden als die Ester der l-Mandelsäure. Die entstehende d-Mandelsäure wird ferner durch das Alkali partiell racemisiert, so daß man bei der partiellen Verseifung von d, l-Mandelsäureester durch alkoholischen KOH linksdrehende Mandelsäure erhält, während man nach den Veresterungsversuchen rechtsdrehende Mandelsäure erhalten müßte.

Der Nitrokampfer zeigt Mutarotation. Wie Th. M. Lowry und E. H. Madson[3] festgestellt haben, wird die Mutarotation des Nitrokampfers durch Zusatz geringer Mengen Säuren gehemmt, so daß als Katalysator nur basische Stoffe zu verwenden sind. Die Vff. messen die Mutarotation unter Verwendung von Piperidin als Katalysator.

1) J. Chem. Soc. **91**. 1838; Proc. Chem. Soc. **23**. 236.
2) Ib. **91**. 789; Ib. **23**. 113.
3) Proc. Chem. Soc. **23** 193.

Digitized by Google

Racemisierung. — E. Wedekind hatte im vorigen Jahre[1] gefunden, daß die optisch-aktiven Ammoniumsalze ihre Drehung rasch einbüßen und inaktiv werden. Er suchte diese Erscheinung durch Autoracemisierung zu erklären. Indessen weist H. v. Halban[2] darauf hin, daß die Wedekindsche Erklärung des Mechanismus dieser Rk. nicht zutreffen könne, der zufolge die erwähnten Stoffe in Chloroformlsg. zum Teil in tertiäres Amin und Halogenalkyl gespalten sind, welche Spaltungsprodukte sich dann mit gleicher Gschw. zu *d*- und *l*-Verb. wieder vereinigen. Der Betrag dieser Spaltung soll bei 25° unmeßbar klein sein. Dann muß aber die Rk-gschw-konst. der Bildung der Ammoniumverbb. aus ihren Spaltungsprodukten in chloroformischer Lsg. außerordentlich groß sein. Halban zeigt nun, daß die Spaltung des Benzylmethylallylphenylammoniumjodids und -bromids recht weitgehend ist und daß das Gleichgewicht bereits nach 48 Stunden erreicht werden kann. Durch Licht kann man die Einstellung noch beschleunigen. Die Drehungsabnahme dürfte also nicht durch Racemisierung, sondern durch Spaltung zu erklären sein. E. Wedekind[3] erkennt diese Erklärung für den untersuchten Stoff an, weist aber darauf hin, daß beim Propylmethylbenzylphenylammoniumjodid und -bromid in Chloroformlsg. die Inaktivierungsgschw. größer sei als die Zers-gschw., so daß hier wohl eine wirkliche Autoracemisation vorliegt. Für das Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid dürfte diese Annahme noch mehr zutreffen.

Die Inversion des Menthons stellt eine umkehrbare Rk. erster Ordnung dar, indem sowohl Links- wie Rechtsmenthon zu demselben Gleichgewichtszustande führen. C. Tubandt[4] hat als Fortsetzung seiner früheren Arbeiten den Einfluß des Lsg-mittels auf die Inversionsgschw. des Menthons studiert. Die Versuche erstreckten sich auf eine größere Anzahl Alkohole, Alkohol-Wassergemische, indifferente Medien und Gemische der letzteren mit Alkoholen. Als Katalysatoren wurden dabei Natriumalkoholate, Chlorwasserstoff, Pikrinsäure und Sulfosalizylsäure verwendet. Die kinetische Verfolgung des Vorganges geschah durch Beobachtung der Veränderung der Drehung. Folgende Tabelle enthält die Summe der Gschw-konstt. der inversen Rkk. $k + k'$, bezogen auf 20°. Zum Vergleich wurde $k + k'$ für Methylalkohol gleich 1 gesetzt. Als Katalysator diente eine 0,02 norm. Na-Alkoholatlsg.

1) Dieses Jahrb. **13**. 131 (1906).
2) Z. f. Elektroch. **14**. 57.
3) Ib. **14**. 58.
4) Lieb. Ann. **354**. 259.

Digitized by Google

Primäre Alkohole:	$k+k'$	
Methylalkohol	0,00317	1,00
Äthylalkohol	0,00826	2,60
n-Propylakohol	0,0107	3,38
n-Butylakohol	0,0130	4,10
i-Butylalkohol	0,0142	4,64
i-Amylalkohol	0,0159	5,02
n-Heptylalkohol	0,0165	5,21
n-Oktylalkohol	0,0191	6,02

Sekundäre Alkohole:		
Dimethylkarbinol	0,0171	5,39
Methyläthylkarbinol	0,0336	10,59
Methylhexylkarbinol	0,0572	18,04
Tertiärer Alkohol:		
Trimethylkarbinol	0,0712	22,50
Ungesättigte primäre Alkohole:		
Allylalkohol	0,0020	0,63
Benzylalkohol	0,0012	0,37

Die folgenden Versuche wurden bei 25° in 0,01 norm. Na-Alkoholatlsg. ausgeführt.

n-Butylalkohol	0,0092	1,00	sek. Butylalkohol	0,0244	2,44
i-Butylalkohol	0,0105	1,14	tert. Butylalkohol	0,0504	5,48

Die Summe der Gschww. hängt also in ganz regelmäßiger Weise von der Molekulargröße, den Isomerieverhältnissen und dem Sättigungszustande der als Lsg-mittel dienenden Alkohole ab. Die Inversionsgschw. des Menthons nimmt mit abnehmender DC. des Lsg-mittels zu. Tubandt äußert sich ferner dahin, daß die Inversion des Menthons nicht als eine Wirkung von Alkoholationen erklärt werden kann. Darauf deuten auch die Inversionsversuche in Gemischen von Alkoholen und indifferenten Lsg-mitteln hin, in denen der Diss-grad der Alkohole zurückgedrängt ist, die Inversionsgschw. aber nach Durchlaufung eines schwachen Minimums außerordentlich stark ansteigt. Andererseits wird die Inversionsgschw. in alkalischen Alkohol-Wassergemischen sehr verlangsamt.

Bei Verwendung von Säuren als Katalysatoren zeigte es sich, daß starke Säuren (HCl) schneller als Alkoholate invertieren, schwache (Essigsäure, HCN usw.) aber so gut wie wirkungslos sind. Hierbei verlangsamt die Anwesenheit geringer Mengen von H_2O die Inversion ganz außerordentlich, eine Erscheinung, die auch H. Goldschmidt, Wegscheider, Kailan, Bredig und Fraenkel beobachtet haben. Bei der Inversion durch HCl macht sich der Einfluß der als Lsg-mittel dienenden Alkohole in bezug auf ihr Mol-gewicht in derselben Richtung geltend wie bei den Alkoholaten. Hingegen sind Struktur und Sättigungszustand von untergeordneter Bedeutung. Auch hier kann nach Meinung des Vf. von einer reinen H·-Katalyse nicht die Rede sein.

Bei der Invertierung durch Alkoholate ist die Rk-gschw. der Konz. des Katalysators proportional. Nur bei sehr verd. Lsg., unterhalb 0,005 n, nehmen die Gschw-konstt. schneller ab als die Konz. In HCl-Lsgg. besteht eine solche Proportionalität nicht, da

Digitized by Google

die Konstt. gewöhnlich weit schneller steigen als die Konz. des Katalysators.

Ganz analog ist der Einfluß von Neutralsalzen, der bei den katalysierenden Alkoholaten unmerklich ist, hingegen bei der Inversion durch HCl sehr ins Gewicht fällt. Die katalytische Wirkung der HCl wird durch die Gegenwart von Neutralsalzen ziemlich beträchtlich erhöht.

Zum Schluß bestimmt Tubandt die alkoholytische Konst. des Na-Äthylacetessigesters in versch. Alkoholen, wobei er jedoch auf die höchst wahrscheinlich eintretende Umesterung des Acetessigesters keine Rücksicht nimmt. Die alkoholytischen Konstt. K des untersuchten Estersalzes scheinen mit den Gschw-konstt. in Beziehung zu stehen.

Alkohole	K	$k + k'$
Methylalkohol	0,27	0,0067
Äthylalkohol	0,011	0,0150
Propylalkohol	0,0050	0,0215
i-Butylalkohol	0,0015	0,0265
i-Amylalkohol	0,0011	0,0277.

Umkehrbare Reaktionen. — Eine umkehrbare Rk. erster Ordnung hat zum ersten Male Julius Meyer[1] von beiden Seiten her in umfassender Weise untersucht. Die zweibasische Zuckersäure geht in wäss. Lsg. zum Teil in ihre Laktonsäure über, die eine andere optische Drehung als die freie Säure besitzt. Die Umwandlung läßt sich recht bequem im Polarisationsapp. verfolgen und wird durch Wasserstoffionen katalytisch beschleunigt, ohne daß das schließlich erreichte Gleichgewicht zwischen Laktonsäure und freier Zuckersäure davon beeinflußt wird. Hingegen hängt das Gleichgewicht stark von der Temp. ab und verschiebt sich mit steigender Temp. zugunsten der Laktonsäure. Aus der Kenntnis des Gleichgewichtes bei 18° und bei 25° ließ sich die Umwandlungswärme zu 2072 cal berechnen, während eine indirekte Bestimmung im Kalorimeter 2546 cal ergab. Die Gschw-konstt. der entgegengesetzten Rkk. wurden bestimmt und ergaben recht gute Konstanz. Ferner wurde die elektrolytische Leitf. der Zuckersäure und die Änderung der Wasserstoffionenkonz. bei der Umwandlung in die Laktonsäure gemessen. Hierbei ergab sich, daß die einbasische Laktonsäure stärker ist als die zweibasische Zuckersäure. In Fig. 17 sind die Änderungen der spez.

1) Z. f. Elektroch. **13**. 494.

Digitized by Google

Drehungen einiger Lsgg. mit der Zeit dargestellt. Kurve 3 und 4 entspricht der *r*-Zuckerlaktonsäure in 0,1 n HCl-Lsg. bei 18,0° und bei 25,2°, während Kurve 9 und 10 einer Lsg. von *r*-Zuckersäure in 0,1 n HCl-Lsg. bei 18,0° und 25,2° entspricht. Wie man sieht, werden die Drehungen der entsprechenden Lsgg. schließlich identisch, aber die erreichten Gleichgewichte sind bei versch. Tempp. versch.

Folgereaktionen. — Über den Mechanismus der Verseifung der Fette, der Ester des dreisäurigen Glyzerins, ist bisher wenig bekannt

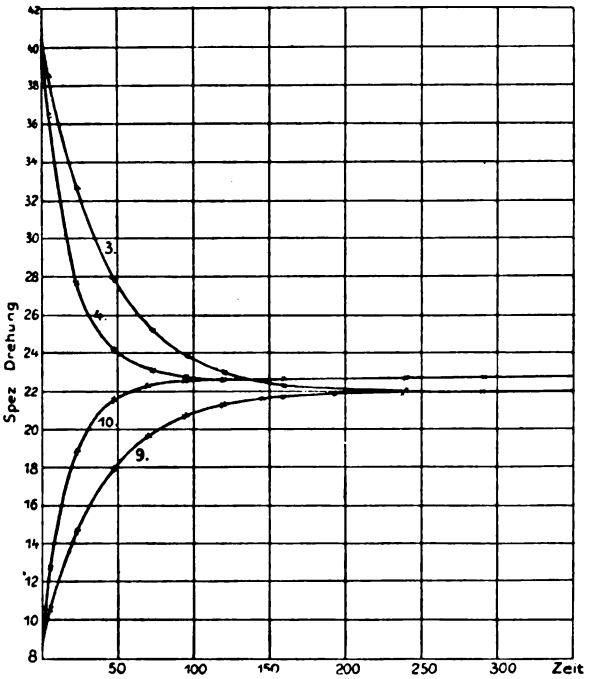


Fig. 17.

und so stehen sich, trotz der Arbeiten von C. Geitel[1] und den Erörterungen E. Abels[2] dazu, noch die Meinungen gegenüber, ob die Verseifung stufenweise oder auf einmal, quadrimol., erfolgt. Dieses Problem der sich in einzelnen Stufen abspielenden Rkk. sucht Julius Meyer[3] im weiteren Umfange anzugreifen, indem er zuerst die Verseifung der Ester eines zweisäurigen Alkohols, des Glykols, ein-

1) J. pr. Chem. (2) **55**. 429; **57**. 113 (1898).

2) „Theorie der Tri-Glyzeridverseifung" in Ulzer-Klimont „Allg. u. physiol. Chem. der Fette", 1906.

3) Z. f. Elektroch. **13**. 186.

Digitized by Google

gehend untersucht. Es zeigte sich, daß die saure Katalyse der Halbester von der Form $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2OR$ monomol. verläuft und der Wasserstoffionenkonz. proportional ist. Nachdem so die Verseifungskonst. k_2 der letzten Estergruppe festgestellt worden war, konnte mittels der Gleichung $x = A\left(2 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 \cdot t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_2 \cdot t}\right)$ auch die Verseifungskonst. k_1 der ersten, im Neutralester zur Abspaltung gelangenden Estergruppe ausgewertet werden. Es bedeutet A die Anfangskonz. des Glykoldiacetats, t die Zeit, zu der die Konz. x der abgespaltenen Essigsäure titrimetrisch festgestellt wurde. Es zeigte sich nun merkwürdigerweise, daß k_1 zu k_2 im Verhältnis 2 : 1 steht. Wie E. Abel[1] gefunden hat, müssen die Folgerkk. unter dieser Bedingung ihren Stufencharakter verlieren und als einfache Vorgänge erscheinen. Dies trifft auch zu, da die saure Verseifung des Glykoldiacetats auch als einfache monomol. Rk. aufgefaßt werden kann.

Sind und bleiben die Estergruppen während der Verseifung identisch, wie hier bei der sauren Verseifung des Glykoldiacetats, so gewinnt der Mechanismus der Aufspaltung an Einfachheit und Durchsichtigkeit durch die Annahme, daß die versch. Estergruppen völlig unabhängig voneinander reagieren. Dann kann man eine Lsg. des Glykoldiacetats von der Konz. A einfach als eine Lsg. von $2A$-Estergruppen betrachten, die nach der Gleichung $k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{2A}{2A - x}$ monomol. verseift werden.

Bei der sauren Verseifung des Glyzerintriacetats liegen die Verhältnisse ganz entsprechend.[2] Die Verseifungskonstt. der drei Estergruppen stehen hier nur angenähert im Verhältnis 3 : 2 : 1, da die mittlere Estergruppe mit den beiden außenständigen nicht völlig identisch ist. Daher ist auch der Totalcharakter dieser Katalyse nicht streng monomol. und es darf wohl auf Grund der Ergebnisse der alkalischen[3] und der sauren Triacetinverseifung als sichergestellt betrachtet werden, daß der Glyzerinesterzerfall in einzelnen Stufen vor sich geht.[4]

Eine verwickelte Folgerk. liegt nach A. Doroschewski und A. Rakowski[5] in der Verzuckerung der Stärke durch HNO_3 vor. Erst nach einiger Zeit nimmt der Vorgang monomol. Charakter an.

1) Dieses Jahrbuch **13**. 112 (1906); vgl. auch R. Kremann, Z. f. Elekroch. **13**. 307.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 485.
3) W. Mon. **27**. 607 (1906); dieses Jahrb. **13**. 125 (1906).
4) Vgl. E. Abel, Z. f. Elektroch. **13**. 603.
5) J. Russ. Physik. Chem. Ges. **39**. 427.

Digitized by Google

Die Umwandlung des grünen Dichlorochromichlorids in Lsgg. über das Monochlorochromichlorid in das blaue Chromchlorid als komplizierte Folgerk. ist bereits bei der Hydrolyse dieser Stoffe nach einer Untersuchung von N. Bjerrum[1] besprochen worden.

Einen hübschen Beitrag zur Dynamik der Tautomerie haben N. V. Sidgewick und T. S. Moore[1] geliefert. Sie wandten die kolorimetrische Methode an, wobei sich das recht interessante Resultat ergab, daß die Ablesungen der beiden Beobachter stets versch. waren, daß aber ihre Messungen stets in einem konstanten Verhältnis zueinander standen. Als Untersuchungsmaterial wurde Brillantgrün, das oxalsaure Salz des Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinols gewählt, das in Konzz. von $^1/_{50000}$ bis $^1/_{100000}$ norm. angewendet wurde. Es wurde zuerst die Einwirkung von Alkali auf das Farbsalz bei 21,2° untersucht, wobei sich infolge des angewendeten überschüssigen Alkalis die Rk. als monomol. erwies, während sie in Wirklichkeit bimol. ist, wie die Abhängigkeit der monomol. Gschw-konst. von der Alkalikonz. beweist. Die Gschw. der Carbinolbildung ist also dem Produkte aus den Konzz. des Farbstoffs und des Alkalis proportional. Da bei der großen Verd. beide Substanzen praktisch vollständig diss. sind, kann man annehmen, daß diese Konzz. denen des Kations des Farbstoffs, bezw. des Hydroxyls gleich sind. Man darf jedoch nun nicht ohne weiteres annehmen, daß diese beiden Ionen sich direkt zum Carbinol vereinigen. Es ist ebensogut möglich, daß sie sich erst zur undiss. Farbbase vereinigen, die sich dann in das Carbinol umlagert. Eine Entscheidung auf Grund der kinetischen Messungen ist nicht möglich.

Es sollte nun weiter die Einwirkung von Säure auf das Carbinol untersucht werden, wobei sich herausstellte, daß dabei drei Vorgänge zu unterscheiden sind: 1. die Bildung des Farbsalzes, 2. die Bildung eines sauren Salzes unter Verschwinden der Farbe, und 3. die Diss. dieses sauren Salzes wieder in Farbsalz und Säure. Die Vorgänge 2. und 3. bilden miteinander ein Gleichgewicht, welches von der Gleichung $[\text{Farbsalz}]\cdot[\text{Säure}] = r\,[\text{Saures Salz}]$ beherrscht wird. r ist dann das Verhältnis der Gschw-konstt. der beiden inversen Rkk., $r = \frac{k_2}{k_1}$. Dieses Verhältnis ergab sich mit guter Konstanz zu 9,6. Die beiden inversen Gschw-konstt. k_1 und k_2 sind annähernd der Kubikwurzel aus der Konz. der Säure umgekehrt proportional, solange letztere nicht zu klein sind.

---

1) Z. physik. Chem. **59**. 336. Dieses Jahrb. **14**. 151.
2) Ib. **58**. 385.

Digitized by Google

Die Einwirkung von Säure auf das Carbinol stellt sich als eine Folgerk. dar aus Vorgang 1 und aus dem reversiblen Vorgange $2 \rightleftarrows 3$. Ist x die Konz. des Farbsalzes zur Zeit t, y die des sauren Salzes, s die ursprüngliche der Säure und A die Anfangskonz. des Carbinols, M ferner eine Konst., die möglicherweise eine Funktion der vorhandenen Säuremenge ist, so ist

$$x = \frac{A \cdot k_2}{k_2 + k_1 \cdot s} - A \frac{k_2 - M}{k_2 + k_1 \cdot s - M} \cdot e^{-M \cdot t} - \frac{k_1 \cdot s \cdot M}{(k_2 + k_1 \cdot s)(k_2 + k_1 \cdot s - M)} \cdot e^{-(k_2 + k_1 s)t}.$$

Die Gschw. der Bildung des Farbsalzes aus dem Carbinol ergab sich gleich $M \cdot$(Carbinol). M ist eine solche Funktion der Säurekonz. s, daß $M \cdot s^{2/3}$ konstant bleibt.

Bei der Behandlung von Glyzeriden mit alkoholischer Kalilauge tritt eine „Umesterung“ ein, indem Glyzerin frei wird und sich die Ester des als Lsg-mittel verwendeten Alkohols bilden, die dann weiter verseift werden. M. J. Stritar und R. Fanto[1] zeigen, daß diese Umesterung sich stufenweise vollzieht, indem ein Säurerest nach dem andern aus dem Glyzerid abgespalten wird.[2]

Einen für unsere Zwecke leider recht unübersichtlichen Überblick über seine Esterifizierungsversuche von Phosphorsäure mit Glyzerin gibt G. Prunier.[3] Sie scheinen hauptsächlich qualitativer Natur zu sein.

Heterogene Reaktionen. — Nachdem die Frage nach dem Gleichgewicht bei der Kontaktschwefelsäure durch zahlreiche Arbeiten im großen und ganzen gelöst ist, gewinnt die Rk-gschw. dieses Vorganges und die Gründe der Wirksamkeit der versch. Kontaktsubstanzen größeres Interesse. M. Bodenstein und Colin G. Fink[4] haben daher die Kinetik der Kontaktschwefelsäure untersucht, um die Theorie dieses Vorganges genauer zu begründen und um einige Widersprüche zu beseitigen, die zwischen einer früheren Mitteilung Bodensteins[5] und einer solchen G. Bodländers[6] bestanden. Das Rk-gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff wurde in ein mit Pt-Drahtnetz beschicktes Glasrohr eingeführt. Dann wurde die Druckabnahme bei konstantem Vol., die der Gleichung $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ entspricht, manometrisch verfolgt. Es zeigte sich, daß die Gschw. der Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff am blanken Platin von der Konz. des Sauerstoffes unabhängig ist, bis zu sehr kleinen

1) W. Mon. **28**. 383; vgl auch Lieb. Ann. **51**. 332.
2) Vgl. auch R. Kremann, dieses Jahrb. **13**. 126 (1906).
3) Bull. soc. chim. (4) **1**. 1046.
4) Z. physik. Chem. **60**. 1.
5) Z. f. Elektroch. **9**. 696 (1903).
6) Ib. **9**. 698 (1903).

Digitized by Google

Beträgen herab; daß sie ferner der Konz. der schwefligen Säure proportional und der Quadratwurzel aus der des Schwefeltrioxyds, also des Rk-produktes, umgekehrt proportional ist. Es ist also $\frac{dx}{dt} = k\frac{[2\,SO_2]}{[2\,SO_3]^{1/2}}$. Bezeichnen wir die Anfangskonz. der schwefligen Säure ($2\,SO_2$) mit a und die des Schwefeltrioxyds mit s, ferner die umgesetzte Menge mit x, so ist $\frac{dx}{dt} = k\frac{(a-x)}{(s+x)^{1/2}}$, woraus sich durch Integration schließlich ergibt:

$$k = \frac{1}{t}\left[(a+s)^{1/2}\cdot \ln\frac{(a+s)^{1/2}+(x+s)^{1/2}}{(a+s)^{1/2}-(x+s)^{1/2}}\right] - 2\,(x+s)^{1/2} + 2\,(s)^{1/2}$$
$$-(a+s)^{1/2}\ln\frac{(a+s)^{1/2}+(s)^{1/2}}{(a+s)^{1/2}-(s)^{1/2}}.$$

Die hiernach aus den versch. Versuchen berechneten k-Werte zeigen befriedigende Konstanz. Um das Auftreten des Rk-produktes in der Differentialgleichung zu erklären, nehmen die Vff. an, daß die Gschw., mit der die Gase sich am Pt vereinigen, sehr groß ist, daß sie aber, um ans Platin zu gelangen, eine Schicht von adsorbiertem Schwefeltrioxyd passieren müssen, durch die sie mit mäßiger Gschw. diffundieren. Die adsorbierte Anhydridschicht und damit der Diffusionsweg wächst mit der Zunahme der Anhydridkonz. im Gasraum, daher die Verzögerung durch diese. Die Gschw. der Diffusion von Sauerstoff und schwefliger Säure wird versch. sein, erstere voraussichtlich größer als letztere. Daher ist O_2 am Pt immer in überschüssiger Menge vorhanden. Es macht nichts aus, ob dieser Überschuß etwas größer ausfällt oder nicht: die Unabhängigkeit von der Sauerstoffkonz. erscheint somit als verständlich. Die schweflige Säure wird durch den Sauerstoffüberschuß am Pt stets momentan vollständig verbrannt, sie diffundiert daher durch die Anhydridschicht von der Konz. im Gasraum zu der Konz. 0, demnach mit einer Gschw., die der ersteren proportional ist. Für die Rk-gschw. ist also nur die Diffusionsgschw. des langsameren Gases, des SO_2, maßgebend. Bei großen Überschüssen von SO_2 diffundiert der Sauerstoff langsamer, und nun ist seine Diffusionsgschw. das Maßgebende. Das Konz-verhältnis, bei dem beide Gase ihre Rolle vertauschen, ließ sich aus den beiden Gschww. zu $\frac{C_{2SO_2}}{C_{O_2}} = 1{,}56$, in bester Übereinstimmung mit den Messungen berechnen. Der Einfluß fremder Gase (CO_2, N_2) wurde als unerheblich und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Der Temp-quotient ergab sich zu 1,36 für 10^0 Differenz. Diese Zahl liegt zwischen dem Tempquotienten der chem. Rk. (2—3) und dem der Diffusionsvorgänge

Digitized by Google

mit 1,22. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß die Rk-gschw. in diesem Falle etwas stärker ansteigen muß als ein reiner Diffusionsvorgang erfordert, weil nicht nur die Diffusionsgschw. wächst, sondern auch die Dicke der zu durchlaufenden Schicht mit steigender Temp. abnimmt. Eine Dampfdichtebestimmung des SO_3 bei 99,2° lieferte den Wert 80,77, während sich 80,0 berechnet.

In einer zweiten Abhandlung bringen M. Bodenstein und C. G. Fink[1] allgemeine Bemerkungen über heterogene katalytische Rkk. und versuchen, das gesamte Material aus dem Gebiet der heterogenen Gaskatalyse zu sichten und einheitlich darzustellen. Sie können zeigen, daß die früheren Untersuchungen über denselben Gegenstand von Bodländer und v. Köppen[2] sowie von Küster[3] und von Berl[4] sich in die Theorie der Vff. gut einordnen lassen. Die nach der Gschw-gleichung dritter Ordnung $\frac{dx}{dt} = k\,[SO_2]^2[O_2]$ berechneten Konstt. zeigen einen Gang, während die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k\,\frac{[2\,SO_2]}{[SO_3]^{1/2}}$ den Vorgang befriedigend darstellt. Bodländer-Köppen hatten ebenfalls mit Pt gearbeitet, Küster mit Vanadinsäure und Berl mit Arsensäure. Die Vff. machen es wahrscheinlich, daß auch noch andere heterogene Gasrkk. ihrer Gleichung folgen, wie z. B. die Spaltung von CO in C und CO_2 an Ni und Co, oder die Vereinigung von CO und O_2 an glasiertem Porzellan. Dieser Gruppe von heterogenen Rkk. steht eine andere gegenüber, bei der ebenfalls die Bildung einer Adsorptionsschicht anzunehmen ist, bei der aber die Schicht nicht aus den Produkten des Vorgangs, sondern aus den Ausgangsstoffen besteht. Auch hier wird die Gschw. der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes eine sehr große sein. Dann aber kann der praktisch momentanen Adsorption keine unendlich schnelle chem. Rk. mehr folgen, denn dann wäre eben die ganze Reihe der Vorgänge eine äußerst geschwinde und zur Messung nicht mehr geeignet. Es muß vielmehr nun in der aus den Ausgangsstoffen bestehenden Adsorptionsschicht eine langsame chem. Rk. Platz greifen, und ihre Gschw. ist dann diejenige, die den Gesamtvorgang bestimmt. Ein derartiges Beispiel liegt in der Zers. des Antimonwasserstoffes vor.

A. Stock hatte in Gemeinschaft mit Guttmann[5], Fr. Gomolka und H. Heynemann[6] gefunden, daß Antimonwasserstoff in reinen

1) Z. physik. Chem. **60**. 46.
2) Z. f. Elektroch. **9**. 559 (1903).
3) Z. anorg. Chem. **42**. 453 (1904).
4) Z. anorg. Chem. **44**. 267 (1905).
5) Berl. Ber. **37**. 901 (1904)
6) Ib. **40**. 532.

Digitized by Google

Glasgefäßen bei Zimmertemp. zunächst äußerst langsam zerfällt. Je mehr Sb aber in Form einzelner, gut ausgebildeter Kristalle von ziemlich gleicher Größe gebildet wird, desto mehr wächst auch die Zerfallsgschw. Bei 150° überziehen sich die Gefäßwandungen mit einem zusammenhängenden Sb-Spiegel. Bei 200° findet explosionsartige Zers. statt. In Gefäßen mit künstlich gerauhter Oberfläche oder mit Ag- oder As-Spiegeln beginnt die Zers. sogleich ziemlich schnell und steigt bis zu einer gewissen Gschw. Mit dieser Gschw. erfolgt der Zerfall des SbH_3 von Anfang an in Gefäßen, welche mit einer zusammenhängenden Antimonschicht ausgekleidet sind. Spiegel von metallischem Sb, welche durch Erwärmen von SbH_3 erzeugt sind, Spiegel aus schwarzem, durch Sublimation von Sb im Vakuum und Kondensieren des Dampfes bei der Temp. der flüssigen Luft entstandenem Sb, und solche aus sublimiertem metallischen Sb sind sehr versch. wirksam. Die Wirksamkeit der Spiegel ist nicht nur von der Größe, sondern in hohem Grade auch von der Gestalt der Sb-Oberfläche abhängig. Sobald die zunächst versch. Spiegel durch Zers. größerer Mengen SbH_3 eine gewisse Dicke erlangen, wird ihre Wirksamkeit ziemlich identisch; zugleich bleibt sie auch bei weiterer SbH_3-Zers. praktisch konstant, so daß reproduzierbare Versuche möglich sind. Beimengung von H_2 verändert die Rk-gschw. nicht; es wird daher der Gang der SbH_3-Zers. auch durch den bei der Rk. gebildeten H_2 nicht beeinflußt. Der Temp-quotient der Rk-gschw. ist für 15 bis 25° 2,050 und für 25 bis 30° 1,909. Antimonspiegel, an welchen SbH_3 zerfällt, werden durch Sauerstoff „vergiftet". Derartig „vergiftete" Spiegel bleiben in Berührung mit reinem SbH_3 zunächst einige Zeit unwirksam, erholen sich dann aber sehr schnell. Auf Oxydation von intermediär gebildetem, schwarzem Sb ist die Vergiftung nicht zurückzuführen, denn Spiegel von schwarzem Sb werden durch O_2 nicht verändert. An einem Sb-Spiegel von konstanter Wirksamkeit wächst die relative Zers-gschw. des SbH_3 mit sinkender SbH_3-Konz.; sie ist bei 25° etwa der Wurzel aus der Antiomonwasserstoffkonz. umgekehrt proportional.

Für den Mechanismus des Vorganges haben A. Stock und M. Bodenstein[1] nun eine sehr einfache Deutung gefunden, die schon oben erwähnt worden ist. Sie nehmen an, daß der Antimonwasserstoffzerfall in einer Rk. des adsorbierten SbH_3-Gases an der Sb-Oberfläche besteht. Wir haben es im vorliegenden Falle offenbar mit einer langsamen chem. Rk. zu tun, der ein ungleich schneller

1) Berl. Ber. **40**. 570.

Digitized by Google

verlaufender physikalischer Vorgang, die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, vorausgeht. Den chem. Charakter der Rk. beweist der hohe Temp-quotient der Zerfallsgschw. Die nachherige Diffusion des entstandenen Wasserstoffes in den Gasraum erfolgt augenscheinlich ebenso wie die vorhergehende Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes so schnell, daß die Rk. dadurch nicht merklich beeinflußt wird. Die adsorbierten Gasmengen hängen von der Oberflächenbeschaffenheit und somit auch von der Form der adsorbierenden Flächen ab. Die Hemmung der Rk. durch O_2 ist auf die Oxydation entweder des adsorbierten SbH_3 oder eines unbeständigen primären Zerfallsproduktes, vielleicht gelben Sb, zurückzuführen. Die Gschw. des Zerfalles wird durch die Gleichung $-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^p$ ausgedrückt, wo C die Konz. des SbH_3 und p eine Konst. ist, deren Wert gleich 0,6 ist. Die Gschw-konst. $k = \frac{1}{(1-p)(t_2-t_1)} \cdot (C_1^{1-p} - C_2^{1-p})$ wurde aus einer Anzahl von Versuchen bei 25° ausgewertet und erwies sich als befriedigend konstant. Der Zerfall des AsH_3 und PH_3 war früher zum Beginn der Rk. als proportional der Gaskonz. gefunden worden, d. h. es war $p = 1$. Es ist äußerst wahrscheinlich, daß auch hier der die Gschw. bestimmende Vorgang die Zers. der adsorbierten Schicht ist. Daß der Exponent der Adsorptionsgleichung p sich der Eins nähert, ist nicht weiter überraschend, weil dort die Versuchstempp. mehrere Hundert Grade höher über dem Siedepunkte der benutzten Gase lagen als bei den Experimenten mit Antimonwasserstoff.

Vollkommen reiner Wasserstoff greift konz. H_2SO_4 nicht merklich an, während ungenügend gereinigter H_2 dabei beträchtliche Mengen von SO_2 entw. Diese Oxydation des H_2 durch H_2SO_4 hat J. Milbauer[1] untersucht und gefunden, daß die Rk-gschw. des Vorganges erster Ordnung ist. Es wurde ferner das Verhalten einer größeren Anzahl von Katalysatoren bei dieser Rk. untersucht, ohne daß sich aber etwas Bemerkenswertes ergeben hätte.

Auflösungsgeschwindigkeit. — Nachdem L. Bruner und St. Tolloczko[2] früher die Auflsg-gschw. von wenig lsl. Stoffen untersucht und daran die Gültigkeit des Nernst-Noyesschen Gesetzes $\frac{dx}{dt} = A \cdot F \cdot (C_0 - c)$ nachgewiesen hatten, wenden sie sich in ihrer

1) Z. physik. Chem. **57**. 649.
2) Z. anorg. Chem. **56**. 58.

Digitized by Google

vierten Mitteilung der Auflsg-gschw. leicht lsl. Stoffe zu. Als Versuchsmaterial dienten Steinsalzkristalle, deren kristallographisch versch. Flächen gesondert untersucht wurden. Die Vff. bestätigen auch an diesen leicht lsl. Material die Gültigkeit der Nernst-Noyesschen Formel und können außerdem zeigen, daß die Auflsg-gschw. von der kristallographischen Orientierung unabhängig ist, im Gegensatz zu den Wachstumserscheinungen am Steinsalz.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch J. Andrejew[1], der die Nernst-Noyessche Formel an der Auflsg.- und an der Wachstumsgschw. kristallisierter Zitronensäure prüfte. Außerdem untersuchte er die relative Auflsg- und Wachstumsgschw. der versch. Kristallflächen des o-Chlordinitrobenzols. Es ergab sich, daß die Auflsg-gschww. versch. Kristallflächen zwar schwanken, aber nahe beisammen liegen, während sich bei der Wachstumsgschw. größere Unterschiede zeigten, indem die größeren Flächen eine kleinere Wachstumsgschw. als die kleineren aufweisen. Als Ursache dieser Unterschiede nimmt Vf. eine versch. Lsl. der versch. Kristallflächen an, was wohl erst noch einwandsfrei zu beweisen wäre. Denn beim Zutreffen dieser Annahme müßte ein Kristall mit kristallographisch versch. Flächen in einer gesättigten Lsg. dauernden Veränderungen der Kristallform unterliegen.

Auch A. Körbs[2] hat die versch. Kristallflächen gut kristallisierter, in H_2O lsl. Stoffe auf ihre Auflsg-gschw. untersucht, indem die anderen Flächen durch einen Paraffinüberzug abgedeckt wurden. Beim Steinsalz, Sylvin, Alaun, Seignettesalz und Kalisalpeter ist die Auflsg-gschw. der versch. Flächen gleich, beim Kupfervitriol, bei der Weinsäure und beim gelben Blutlaugensalz traten aber Differenzen von 37, 76 und 86 % auf.

M. Padoa[3] macht einige Bemerkungen zu einer Arbeit[4] über Kristallisationsgschw. isomorpher Mischungen, die von Bogojawlenski und Ssacharow[5] angegriffen worden war.

Die Zers-gschw. des Quarzes durch Flußsäure fand O. Mügge[6] abhängig von der untersuchten Kristallfläche. Er glaubt darin einen Einwand gegen die Nernst-Whitneysche Theorie zu sehen, nach der die Auflsg-gschw. von der Diffusionsgsch. in der adhärierenden Schicht abhängt. Hiermit ist die Nernstsche Theorie aber noch

1) Z. f. Kristallographie **43**. 39. 2) Z. f. Kristallographie **43**. 433.
3) Atti R. Accad. Lincei (5), **16**. II, 695.
4) Ib. (5), **13**. I, 329 (1904).
5) Schriften d. Dorpater Naturw. Ges. **15**. 197.
6) N. Jahrb. Mineral **1907**. II, 178.

Digitized by Google

nicht erschöpft. Sie berücksichtigt vielmehr auch noch die chem. Rk-gschw. in der adhärierenden Schicht und an der Grenzschicht fest-flüssig, so daß sich auch der Einfluß der Kristallstruktur leicht in die Nernstsche Theorie hineinbringen läßt.

Induzierte Reaktionen. — Eine neue Klassifikation der induzierten Rkk. schlägt W. L. Miller[1] auf Grund ihres kinetischen Verhaltens vor. Die erste Gruppe umfaßt die katalytischen Vorgänge, die mit einer Zerstörung des Katalysators verbunden sind, die zweite Gruppe die Fälle, in denen die Rk. zwischen Aktor und Induktor dieselbe bleibt, auch wenn der Induktor nicht zugegen bleibt, und die dritte Gruppe solche Fälle, in denen dies nicht zutrifft.

Zu der zweiten Klasse der induzierten Rkk. rechnet Miller die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure in Ggw. von KJ, die R. E. de Lury[2] im Anschluß an seine schon besprochene Untersuchung der Oxydation von As_2O_3 durch H_2CrO_4 studiert hat. Bezeichnet a die Konz. der As_2O_3, b die des KJ, c des $K_2Cr_2O_7$ und d die der H_2SO_4, so können in der Lsg. folgende Rkk. vor sich gehen: 1. Oxydation des Jodids durch Chromsäure. Die Gschw. dieses Vorganges ist vom Vf. schon früher[3] zu $v_1 = 10^{-12} \cdot c \cdot d^2 \cdot [b + 0{,}002\, b^2]$ bestimmt worden. 2. Oxydation von As_2O_3 durch Chromsäure (vergleiche hierzu Seite 176 dieses Jahrb.). 3. Oxydation von Jod unter dem Einfluß von As_2O_3 allein. Es ergab sich, daß die Oxydation der As_2O_3 durch H_2CrO_4 durch Zusatz von KJ verzögert wird. Diese Verzögerung nimmt mit steigenden KJ-Mengen so lange zu, bis die Gschw. V_1 der Oxydation des As_2O_3 in Ggw. überschüssigen KJ gleich einem Drittel der Gschw. v_2 geworden ist, mit der As_2O_3 durch H_2CrO_4 in reiner Lsg. oxydiert wird. Die Oxydation des Jods unter dem Einfluß des As_2O_3 wächst ferner mit b solange, bis diese Gschw. $v_3 = 2\, V_1$ geworden ist. Diese Tatsachen sucht de Lury durch die Annahme zu erklären, daß die arsenige Säure bei der Oxydation durch Chromsäure allmählich ein Primäroxyd bildet, welches sowohl durch As_2O_3 wie auch durch Jodid augenblicklich vollständig reduziert wird. Wahrscheinlich ist schließlich, daß dieses Primäroxyd ein komplexes As-Cr-Peroxyd von vorläufig noch unbekannter Zus. ist.

Bei der Einwirkung von $HBrO_3$ auf As_2O_3 in Ggw. von HBr hatten Luther und Schilow die Entstehung der Zwischenprodukte

1) J. Physic. Chem. **11**. 9.
2) Ib. **11**. 54.
3) Ib. **7**. 239 (1903).

Digitized by Google

$HBrO_2$ und HBrO angenommen, welche die arsenige Säure oxydieren sollten. Fr. C. Bowman[1] hält die Annahme dieser Zwischenprodukte nicht für notwendig, sondern glaubt, daß das Br, welches bei der Oxydation des HBr frei wird, unmittelbar auf As_2O_3 wirkt und daß hierauf die induzierende Wirkung der arsenigen Säure beruhe. Zur Entscheidung ersetzt Vf. die HBr durch HJ, so daß J frei wird, welches im Gegensatz zum Br meßbar langsam auf As_2O_3 einwirkt. Die angestellten Versuche machen es wahrscheinlich, daß die Oxydation der arsenigen Säure direkt durch das Halogen, nicht aber durch $HBrO_2$ oder HBrO erfolgt, daß also kein Fall von chem. Induktion vorliegt.

In ihren Untersuchungen über Reduktions- und Oxydationsvorgänge bringen R. Luther und Th. F. Rutter[2] mit einer Arbeit über die Reduktion der Chromsäure einen schönen Beitrag zur Theorie der induzierten Rkk. Während Chromsäure und Jodwasserstoff nur sehr langsam aufeinander unter Jodausscheidung einwirken, wird dieser Vorgang durch Anwesenheit von 2-, 3- und 4-wertigem Vanadin als Induktur so erzwungen, daß sie in kurzer Zeit zu Ende verläuft. Die Vff. untersuchten auch die Induktion der Chromsäurereduktion durch HJ in Ggw. der Induktoren Uranosulfat, Chromsalz, SO_2. Ferner wurde an Stelle des KJ auch KBr verwendet. Zur Erklärung der induzierten Rk. betrachten die Vff. die Manchotsche Theorie, nach der der Induktor $[V(OH)_4]$ vom Aktor $[Cr(OH)_5]$ zu einem instabilen Superoxyd $[V(OH)_7]$ oxydiert wird, welches dann den Acceptor (HJ) weiteroxydiert und dadurch zu seiner definitiven Oxydationsstufe $[V(OH)_5]$ reduziert wird, und die Luthersche Theorie, nach welcher der Aktor $[Cr(OH)_6]$ durch den Induktor $[V(OH)_4]$ zu einer labialen intermediären Oxydationsstufe $[Cr(OH)_5]$ reduziert wird, die den Acceptor (HJ) oxydiert und erst hierbei in die definitive Oxydationsstufe $[Cr(OH)_3]$ übergeht. Der Induktor geht direkt in seine definitive Oxydationsstufe $[V(OH)_5]$ über. Die experimentellen Tatsachen sprechen dafür, daß in dem vorliegenden Falle das zweite Rk-schema das zweckentsprechendere ist. Die aktive Zwischenstufe des Aktors hat wahrscheinlich die Formel $Cr(OH)_5$, welche dann in $Cr(OH)_4$ und schließlich in das stabile $Cr(OH)_3$ übergeht. Alles dies spricht auch dafür, daß die Chromsäure ein Derivat des sechswertigen Chroms ist, was z. B. Manchot nicht anerkennt, da er sie vom vierwertigen Chrom ableitet.

---

1) J. Physic. Chem. **11**. 292.
2) Z. anorg. Chem. **54**. 1.

Digitized by Google

Katalyse. — Einen vortrefflichen zusammenfassenden Vortrag über Katalyse hat G. Bredig[1] gehalten, auf den hier nachdrücklich verwiesen sei.

J. M. Crafts[2] hat die schon lange bekannte Tatsache neu entdeckt, daß die Wirksamkeit bei der Katalyse nur in verd. Lsgg. den Konzz. der reagierenden Ionen proportional ist, während sich in konz. Lsgg. recht beträchtliche Abweichungen zeigen. Vf. hat die Hydrolyse mehrerer Sulfosäuren durch HCl, HBr und H_2SO_4 untersucht. Die Ergebnisse sind mehr qualitativer Art.

Man nimmt gewöhnlich an, daß die Konz. eines Katalysators sich während der Rk. nicht ändert; daß die Rk-gschw. der Menge des Katalysators proportional ist und daß das Gleichgewicht durch den Katalysator nicht verschoben wird. S. F. Acree und J. M. Johnson[3] suchen nun nachzuweisen, daß diese drei Voraussetzungen nicht immer erfüllt sind. Indessen sind ihre Versuche nicht einwandsfrei und zur Widerlegung der drei Voraussetzungen nicht geeignet. Das Gleichgewicht zwischen Aceton und Hydroxylamin oder zwischen Aceton und Phenylhydrazin ist von den zugesetzten Katalysatoren, in diesem Falle eine Säure oder Base, deswegen abhängig, weil diese Stoffe mit den Gleichgewichtskomponenten reagieren. Die Vff. stellen die Hypothese auf, daß die Wirkung der Katalysatoren über die Bildung eines intermediären Zwischenproduktes gehe.

Die Hydrolysengschw. von Amiden durch Säure ist bekanntermaßen der Amid- und der H'-Konz. proportional. S. F. Acree und S. Nirdlinger[4] ziehen daraus den Schluß, daß sich bei dieser Rk. als intermediäres Produkt ein Salz bildet, indem sich Wasserstoffion an das schwach basische Amid anlagert und daß dieses Kation dann mit einer seiner Konz. proportionalen Gschw. verseift wird. Die Vff. übersehen aber, daß die Hydrolyse der Amide nach dieser Annahme entweder eine Folgerk. oder bei unendlich schneller Anlagerung von H-Ion eine monomol. Rk. sein müßte, während sie bisher stets genau bimol. gefunden wurde.

Auch D. Konowalow[5] nimmt bei der katalytischen Wirkung der Säuren die Bildung eines Zwischenproduktes an und will diese Erscheinungen daher als pseudokatalytische bezeichnen, ohne daß ersichtlich ist, welcher Fortschritt hierdurch erreicht wird. Denn in der Ostwaldschen Definition der Katalyse ist nichts über die Wirkungsweise der Katalysatoren ausgesagt. Vf. hat die von ihm und

1) Biochem. Z. **6**. 283.
2) Bull. soc. chim. (4) **1**. 917.
3) Am. Chem. J. **38**. 258.
4) Ib. **38**. 489.
5) J. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **39**. 825.

Digitized by Google

von Nernst und Hohmann schon früher untersuchte Rk. zwischen Amylen und org. Säuren wieder aufgenommen und in versch. Lsg-mitteln studiert. Die Lsg-mittel will Konowalow nach ihrem Einfluß auf das Gleichgewicht des Systems Amylen-Trichloressigsäure in zwei Gruppen einteilen. Die Kohlenwasserstoffe C_6H_6, $C_6H_5 \cdot CH_3$, C_5H_{12} und C_8H_{18} üben, von der Vol-vergrößerung abgesehen, einen nur unmerklichen Einfluß auf das Gleichgewicht aus, während die Äther und Ester die Gleichgewichtskonz. des Amylesters stark erniedrigen, indem sie den Zerfall des Amylesters begünstigen. Diese Einteilung der Lsg-mittel dürfte verfehlt sein, da sich zweifellos dazwischen noch Lsg-mittel einordnen lassen, die den allmählichen Übergang der Gleichgewichtskonstt. von der ersten zur zweiten Gruppe vermitteln. Vf. macht nun die Annahme, daß der Bildung des Amylesters das Auftreten einer Additionsverb. des Amylesters mit der Säure vorangeht: $C_5H_{10} + 2\,HR \rightleftarrows C_5H_{11}R \cdot HR$. Er stellt dafür einige Gleichungen auf.

Mit einer sehr empfindlichen Katalyse durch Wasserstoffionen hat sich W. Fränkel[1] auf Veranlassung G. Bredigs beschäftigt. Der von Curtius entdeckte Diazoessigester zerfällt unter dem Einfluß verd. Säure in Stickstoff und Glykolsäureester: $N_2CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O = N_2 + HOCH_2 \cdot COOC_2H_5$. Die Kinetik dieser Zers. wurde im Waltonschen Schüttelapp.[2] verfolgt und ergab, daß die Rk-gschw., gemessen an der entw. N_2-Menge, bei konstanter Temp. in jedem Augenblicke der jeweils noch vorhandenen Konz. des einzigen, seine Konz. ändernden Stoffes, nämlich des in viel H_2O gelösten Diazoessigesters proportional ist, daß also unter diesen Umständen eine monomol. Rk. vorliegt. Es zeigte sich ferner, daß die Gschw-konst. der Rk. der Konz. an katalysierendem Wasserstoffion direkt proportional ist und daß hier eine sehr empfindliche Wasserstoffionkatalyse vorliegt, welche viel empfindlicher und leichter messend zu verfolgen ist, als die bekannten Wasserstoffionkatalysen, die Zuckerinversion und die Methylacetatverseifung. Bei schwachen Säuren bewirkt der Zusatz eines gleichionigen Neutralsalzes, wie es die Ionentheorie verlangt, eine starke Abnahme der Rk-gschw. Neutralsalze, wie Chloride, Sulfate und Nitrate, stören den regelmäßigen Verlauf und bewirken Nebenrkk., welche in synthetisch interessanter und nach der Ionentheorie zu erwartender Weise von der Anionkonz. reguliert werden. Bei Ggw. von NaCl z. B. verläuft der Vorgang

1) Z. physik. Chem. **60**. 202.
2) Ib. **47**. 185 (1904).

Digitized by Google

folgendermaßen: $N_2CH \cdot COOC_2H_5 + H^{\cdot} + Cl' = CH_2Cl \cdot COOC_2H_5 + N_2$, wobei also das katalysierende Wasserstoffion verbraucht wird und die Rk. zum Stillstand kommt. Alkohol übt einen verzögernden Einfluß aus, bei schwachen Säuren stärker als bei starken. In absolut alkoholischen Systemen üben bereits sehr geringe Mengen H_2O einen äußerst stark verzögernden Einfluß aus. Der Temp-quotient wurde zu 2,5 bestimmt. Bei höheren Tempp. zeigt sich auch in rein wäss. Esterlsgg. eine sich beschleunigende Rk. $CuCl_2$ und $HgCl_2$ werden durch den Diazoester unter lebhafter N_2-Entw. zu den entsprechenden Chlorüren reduziert.

Die Erscheinung, daß die Zers. des Diazoessigesters durch $H^{\cdot}$-Ion in Ggw. von Neutralsalzen Nebenrkk. unterliegt, ist von G. Bredig und P. F. Ripley[1] weiter verfolgt worden. Durch bestimmte Variation der Versuchsbedingungen konnten sie die Rk. bald in die eine Bahn (Aufnahme von H_2O an Stelle des Stickstoffs in das Essigestermolekül), bald hauptsächlich in die andere Bahn (Aufnahme der Säure an Stelle des Stickstoffs in das Essigestermolekül) lenken. Hat man z. B. in der Lsg. nebeneinander Diazoessigester, $H^{\cdot}$-Ion und Cl'-Ion, so können sich gleichzeitig nebeneinander folgende Simultanrkk. abspielen: die Glykolsäureesterbildung als katalytische Hauptrk., bei der nur das $H^{\cdot}$-Ion katalytisch wirkt, und die Chloressigesterbildung, bei der das $H^{\cdot}$-Ion als Rk-komponente zugleich mit dem Cl'-Ion verbraucht wird. Für diese Nebenrk. gilt die Gleichung $\frac{dy}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{Diazoessigester}} \cdot f C_{Cl'} \cdot C_{H\cdot}$, wo $f C_{Cl'}$ eine noch unbekannte Funktion der jeweilig noch vorhandenen Cl'-Ionkonz. und y die Konz. des gebildeten Chloressigesters zur Zeit t ist. Bezeichnet z die jeweilige Konz. des in der Hauptrk. gebildeten Glykolesters, so ist nach W. Fränkel $\frac{dz}{dt} = k_H \cdot C_{\text{Diazoessigester}} \cdot C_{H\cdot}$, und aus diesen beiden isothermen Gschw-gleichungen ergibt sich dann, wenn man die zersetzte Menge Diazoester $x = y + z$ setzt, $\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{k_2}{k_H} \cdot f C_{Cl'}}{1 + \frac{k_2}{k_H} \cdot f C_{Cl'}}$. Die Chloressigesterbildung wird also um so mehr zunehmen, je konzentrierter die Cl'-Ionkonz. ist. Sie ist aber unabhängig von den Konzz. des Diazoesters und des $H^{\cdot}$-Ions. Die Versuche bestätigten diese Schlüsse. Die Abhängigkeit der Halogenesterausbeute ist von

1) Berl. Ber. **40**. 4015.

Digitized by Google

der Natur des Halogenanions stark abhängig. Die Nebenrkk. stehen bei Anwendung von KCl, KBr und KJ im Verhältnis 48,7 : 66,7 : 84,3. Diese Untersuchung bildet ein schönes Beispiel, wie die versch. gleichzeitigen Rk-bahnen eines Stoffes sich sowohl zeitlich als auch bezüglich ihrer Ausbeuteverhältnisse mit Hilfe der chem. Kinetik und der Ionentheorie beeinflussen lassen.

Einen noch unklaren Mechanismus scheint nach J. O. W. Barratt[1] die Rk. zwischen Opsonin und der roten Blutzelle zu besitzen. Die ausgeführten Versuche über die Gschw., mit welcher die Vereinigung vor sich geht, entspricht einer bimol. Rk., während der Vorgang doch wohl als heterogen zu betrachten ist. Vielleicht sind sowohl das Opsonin wie auch der wirksame Bestandteil der roten Blutzelle Kolloide, welche entgegengesetzte Ladung haben, wodurch das erstere auf dem letzteren niedergeschlagen wird. In diesem Falle würde die Fällungsgschw. bestimmt werden durch: 1. die Gschw., mit welcher die kolloidalen Opsoninteilchen von der roten Blutzelle angezogen werden, und 2. die Gschw., mit welcher frische Opsoninteilchen in die Nähe der roten Blutzelle diffundieren.

In den Fällen, wo die bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Chromate entstehenden Überchromsäuren wegen ihrer Unbeständigkeit wieder zu Chromaten zerfallen, wirken die letzteren als Katalysatoren, indem sie unter Umständen unbegrenzte Mengen von H_2O_2 zersetzen können. E. Spitalsky[2] hat diesen Vorgang einer kinetischen Untersuchung unterworfen und gefunden, daß die Rk. rein katalytisch und monomol. ist. Die katalytische Wirkung des Kaliumbichromates ist annähernd proportional seiner Konz. mit regelmäßiger, nicht großer Abweichung von der Proportionalität zugunsten verdünnterer Lsgg. Die katalytische Wirkung der Monochromatlsgg. ist eine sehr viel schwächere, als die der Bichromatlsgg. Die Wirkung der Gemische aus Mono- und Bichromat ist eine komplizierte Funktion der Zus. dieser Gemische. Zur Aufklärung der katalytischen Wirkung fehlt vorläufig noch die Kenntnis des Zustandes der Chromatlsgg. Noch verwickelter ist die Katalyse des H_2O_2 durch freie Chromsäure.[3] Während beim Zusammengießen von Dichromat- und H_2O_2-Lsgg. sich das Rk-gemisch unmittelbar rotbraun färbt und dann diese Farbe mit dem Fortschreiten der Rk. nach und nach verschwindet und wieder in das Rotgelb des Dichromats übergeht, färbt sich hier

1) Z. physik. Chem. **58**. 467.
2) Z. anorg. Chem. **53**. 184.
3) Ib. **56**. 72.

Digitized by Google

die H_2O_2-Lsg. bei Zusatz von wenig Chromsäure momentan blau, welche Farbe aber nach 1—2 Minuten verschwindet, um der für die katalytische Rk. charakteristischen braungelben Platz zu machen. Dieselbe bleibt lange Zeit bestehen, selbst ihre Intensität nimmt kaum ab, und dann wird beinahe plötzlich die Fl. zuerst dunkler und unmittelbar darauf hellrotgelb, wie eine gewöhnliche Chromsäurelsg. Parallel mit diesen Farbenänderungen entw. sich O_2, und in dem Momente, wo die Lsg. wieder hellrotgelb wird, hört die Sauerstoffentw. auf. Diese Erscheinung ist zur Demonstration einer Katalyse mit direkt sichtbaren Zwischenprodukten geeignet. Die Untersuchung dieses merkwürdigen Rk-verlaufes ergab, daß die freie Chromsäure durch das überschüssige H_2O_2 zum Teil zu Chromion reduziert wird, und daß der übrig bleibende Teil der Chromsäure das H_2O_2 katalytisch zersetzt. Der nach Ablauf der Rk. reduzierte Anteil der Chromsäure (ca. 28 %) ist unabhängig von der angewandten Anfangskonz. des H_2O_2 und nahezu unabhängig von der Konz. der Chromsäure. Die katalytische Zers. des H_2O_2 verläuft nach einem unbekannten, sehr komplizierten, experimentell aber genau reproduzierbaren Zeitgesetze. Solange das H_2O_2 im Überschusse vorhanden ist ($C_{H_2O_2} > 10\ C_{CrO_3}$, C_{CrO_3} = etwa 0,001—0,005 Mol pro Liter), ist die Gschw. seiner Zers. sehr wenig abhängig von der Zeit resp. von der vorhandenen H_2O_2-Konz., indem die Gschw. nur ungefähr proportional der dritten Wurzel aus der abnehmenden H_2O_2-Konz. abnimmt. Dann aber, wenn nur ca. zehnmal mehr Mole H_2O_2 als Mole angewandter katalysierender Chromsäure noch vorhanden, wenn etwa 90—95 % der angewandten H_2O_2-Menge schon zersetzt sind, steigt die Gschw. sehr schnell auf das Zwei- bis Dreifache, um nach einem sehr scharfen Maximum ebenso schnell auf Null zu fallen, was mit der vollständigen Zers. des H_2O_2 zusammenfällt. Bei einem Überschusse von H_2O_2 und konstanter Chromsäuremenge ist der relative Umsatz in gleichen Zeiten um so kleiner, je größer die Anfangskonz. des H_2O_2 war. Die Konzz. des im Rk-gemische noch vorhandenen H_2O_2, bei welchen die Rk-gschw. gegen Ende der Rk. das Minimum und gleich darauf das Maximum bildet, sind bei gegebener Chromsäurekonz. ganz bestimmte, von der Anfangskonz. des Peroxyds unabhängige Punkte. In jedem Momente der Katalyse ist ihre Gschw. bei konstanter Chromsäurekonzz. durch die im Rk-gemische enthaltene H_2O_2-Konz. eindeutig bestimmt, wenn auch die gegebene Menge Chromsäurelsg. schon mehrere Male H_2O_2 bis zu Ende zersetzt hatte. Bei versch. Chromsäurekonz. ist die Gschw. in jedem Augenblicke ebenfalls außer durch die angewandte Chromsäure-

Digitized by Google

menge nur durch die vorhandene H_2O_2-Konz. definiert. Die Eigentümlichkeiten der Katalyse $H_2O_2 - H_2CrO_4$ werden vorläufig am plausibelsten erklärt, wenn man die Reversibilität der eventuellen momentanen Änderungen im Zustande des Katalysators unter dem Einflusse versch. Mengen des vorhandenen H_2O_2 mit Hilfe von Zwischenverbb. annimmt. Diese Änderungen, und dadurch auch der Rk-verlauf sind äußerst empfindlich gegen $H^{\cdot}$- und OH'-Ion. Man könnte die Katalyse des H_2O_2 durch H_2CrO_4 und Chromate als Indikator bei der Titration einer Säure mit Alkali benutzen. Diese Katalyse zeigt ferner in ihrem kinetischen Verlaufe gewisse auffallende Analogie mit den sogenannten Fermentrkk.

E. Abel[1] hat die Rk. von H_2O_2 auf Thiosulfat kinetisch verfolgt, die in saurer Lsg. der Gleichung entspricht: $H_2O_2 + 2\,S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} = S_4O_6'' + 2\,H_2O$. Der Vorgang ist bimol. und verläuft nach der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k([H_2O_2] - x)([Na_2S_2O_3] - x)$. Die Konst. k ist bei 25° gleich 1,53. Wasserstoffionen wirken beschleunigend. Der auf Grund dieser kinetischen Ergebnisse nächstliegende Rk-mechanismus führt über die intermediäre Ausfällung von elektrisch neutralem S_2O_3, ein Vorgang, der geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Zusatz von Jodionen schafft dem Umsatz einen neuen Rk-weg und wirkt dadurch katalytisch. Die durch diese typische Zwischenrk-katalyse hervorgerufene Beschleunigung läßt sich auf Grund des Koexistenzprinzips aus den einzeln verfolgbaren Teilrkk. in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen rechnerisch ermitteln, so daß hier wohl der erste Fall der Vorausberechnung der katalytischen Beschleunigung einer auch ohne Katalysator meßbar rasch vor sich gehenden Rk. vorliegt. Die über dieselbe maßgebende Zwischenrk. verlaufende Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ($2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$) tritt, wie theoretisch vorauszusehen war, bei Ggw. genügender Mengen Acetat auch in essigsaurer Lsg. ein, infolge der hierdurch hervorgerufenen Verminderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonz., und zwar im völligen Einklange mit dem von Bredig und Walton ermittelten Verlaufe in neutraler Lsg. Die Jodionenkatalyse der $H_2O_2 - Na_2S_2O_3$-Rk. wird durch die soeben genannten Versuchsbedingungen nicht beeinflußt. Damit ist bewiesen, daß Thiosulfat durch Hypojodit direkt mit sehr großer Gschw. zu Tetrathionat oxydiert werden kann nach der Gleichung $JO' + 2\,S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} = S_4O_6'' + J' + H_2O$, daß ferner die Jodionenkatalyse der Rk. zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ nicht notwendig ausschließlich über intermediär

1) W. Mon. 28. 1239.

Digitized by Google

ausgeschiedenes Jod verläuft, daß vielmehr Fälle realisierbar sind, in denen die Rk., unter vollkommener Übergehung des Zwischenproduktes Jod, direkt nach der eben angeführten Gleichung zu Tetrathionat führt. Die Jodionenkatalyse des H_2O_2 stellt also in der Tat eine Zwischenrk-katalyse dar, deren maßgebende erste Stufe durch deren Rk. mit Thiosulfat unmittelbar nachgewiesen werden kann. Molybdänsäure wirkt schon in äußerst geringen Konzz. auf die Rk. zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ tiefgreifend verändernd ein.

Einige unwesentliche Betrachtungen über die Katalyse des H_2O_2 bringt N. Pappada[1], indem er die katalytische Wirkung kolloidaler Metallsgg. einzig und allein ihrem kolloidalen Zustande zuschreibt.

E. Filippi[2] wiederum findet, daß H_2O_2 auch von fein verteilten inerten Stoffen, wie Glas, Mehl, Talk, Pflanzenkohle, Koks, Knochenkohle usw., zersetzt wird und daß die Zers. dem Henrischen Gesetze der H_2O_2-Katalyse durch kolloidale Metalle folgt.

Wl. Ipatiew[3] hat seine Versuche über katalytische Rk. bei hohen Tempp. und Drucken fortgesetzt und besonders die Reduktion org. Verbb. unter dem Einflusse des metallischen Ni untersucht, ohne jedoch über qualitative Versuche hinauszukommen.

V. Thermochemie.

Thermodynamisches. — Von der großen Anzahl von Arbeiten und Untersuchungen aus dem Gebiete der Thermodynamik können hier nur diejenigen erwähnt werden, welche in engerem Zusammenhange mit der physikalischen Chemie stehen. Vor allem ist es das Wärmetheorem von W. Nernst[4], welches an mehreren Stellen zu fleißiger Mitarbeit angeregt hat.

Die vielseitige Anwendbarkeit des Nernstschen Wärmetheorems zeigt O. Brill[5], indem er damit die Dampfdichten diss. Substanzen zu berechnen lehrt. Die van't Hoffsche Rk-isochore geht unter Berücksichtigung der Änderung der Wärmetönung mit der Temp. in die Gleichung über:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{R \cdot T} + \frac{\Sigma \nu \alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma \nu \beta}{R} \cdot T + \ldots J,$$

1) Gaz. chim. **37**. II, 172.
2) Arch. Farmacol. sperim. **6**. 363.
3) Berl. Ber. **40**. 1270, 1281.
4) Dieses Jahrb. **13**. 151 (1906).
5) Z. physik. Chem. **57**. 721.

Digitized by Google

wo K die Gleichgewichtskonst., auf Konzz. bezogen, ist. Bezieht man sie auf Partialdrucke, so wird

$$\ln K' = -\frac{Q_0}{4{,}571\,T} + \frac{\Sigma\nu(\alpha+R)}{R}\lg T + \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571}\cdot T + ..J'.$$

Hier ist Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte, ν die Anzahl der Moleküle der reagierenden Molekülgattungen, J' die Integrationskonst., deren Wert sich nach Nernst zu $J' = \Sigma\nu \cdot C$ berechnen läßt, wenn C die „chem. Konstt." der reagierden Molekülgattungen sind. Für die meisten Stoffe ist C nahezu gleich 3,0. Betrachtet man nun die Diss. eines Stoffes AB und setzt man statt des Partialdruckes den Diss-grad x ein, so ist $K' = \frac{p_1}{p_2^2}$, $p_1 = P\frac{1-x}{1+x}$ und $p_2 = P\frac{x}{1+x}$, wo P wie üblich den Gesamtdruck, p_1 den Partialdruck von AB und p_2 denjenigen von A bezw. B bedeutet. Setzt man nun weiter nach Nernst $\Sigma\nu(\alpha+R) = \Sigma\nu C_p^0 = \Sigma\nu \cdot 3{,}5$, so wird, da $\Sigma\nu = 1$ ist, $\frac{\Sigma\nu(\alpha+R)}{R} = -1{,}75$ und wir kommen zu der Gleichung:

$$\lg\frac{1-x^2}{x^2\cdot P} = -\frac{Q}{4{,}571\,T} - 1{,}75\lg T + \Sigma\nu C.$$

Ist D die beobachtete Dampfdichte bei dem Diss-grade x und Δ die Dampfdichte ohne Diss., so erhält man zur Berechnung der Dampfdichten schließlich die Formel:

$$\lg\frac{\Delta(2D-\Delta)}{(\Delta-D)^2} = -\frac{Q}{4{,}571\,T} - 1{,}75\lg T + \lg P^{\text{atm.}} + \Sigma\nu C.$$

Zur Prüfung dieser Formel berechnet Brill zunächst die Werte $\Sigma\nu C$, die Summe der chem. Konstt., aus den Dampfdichten.

Für die Diss. $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ erhält er aus den Dampfdruckmessungen von Troost-Deville und Natanson die Werte $Q = -12450$ und $\Sigma\nu C = -3{,}35$. van't Hoff hatte aus den spez. Wärmen von Berthelot und Ogier den Wert $Q = -12500$ berechnet.

Die Ergebnisse der übrigen Berechnungen enthält folgende Tabelle.

Substanz		Q	$\Sigma\nu C$	Temp.
N_2O_4	$= 2NO_2$	— 12 450	— 3,35	273,00—346,65° abs.
$(CH_3COOH)_2$	$= 2CH_3COOH$	— 16 600	— 3,41	0°
$(HCOOH)_2$	$= 2HCOOH$	— 14 775	— 2,956	384,6—487°
$C_5H_{10}HBr$	$= C_5H_{10} + HBr$	— 19 400	— 3,6	372—500°
Br_2	$= 2Br$	— 55 300	— 1,7	1173—1323°
J_2	$= 2J$	— 28 830	+ 2,1	—
PCl_5	$= PCl_3 + Cl_2$	— 18 500	— 3,70	503 – 600°
$(CH_3)_2OHCl$	$= (CH_3)_2O + HCl$	— 8 500	— 2,389	0°

Digitized by Google

Sieht man vom Jod ab, so liegen die Werten für $\Sigma\nu \cdot C$ sämtlich bei —3. Mit diesem Werte ist es nun umgekehrt möglich, die Dampfdichten bei versch. Tempp. bei gegebenen Zers-wärmen zu berechnen. Für die Berechnung der absoluten Temp. T, bei welcher der Diss-grad $x = 0{,}5$ ist, reduziert sich die Nernstsche Gleichung auf

$$-\frac{Q}{4{,}571\,T} - 1{,}75 \lg T = 3 + \lg 3 - \lg P^{\text{atm.}}$$

Beim Brom berechnet sich die Temp., bei der $x = 0{,}1$ ist, zu 1350° abs., während 1300 beobachtet worden ist.

O. Brill zeigt ferner, wie man im Anschluß an die Nernstschen Darlegungen die Diss-tempp. auch in heterogenen Systemen berechnen kann. In diesem Falle haben wir die Gleichung

$$\lg p = \frac{-Q'}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \lg T + C,$$

wo Q' die Diss-wärme pro Mol bei konstantem Druck und Zimmertemp. und p den Diss-druck bedeutet. Bei den Karbonaten ist $C = 3{,}2$. Die Diss-temp. T_1, bei welcher $p = 1$ Atm. wird, berechnet sich dann aus der Gleichung

$$\frac{Q'}{4{,}571\,T_1} = 3{,}2 + 1{,}75 \lg T_1.$$

Nur für ein beschränktes Temp-intervall geht diese Näherungsgleichung in die Regel von Le Chatelier und Forcrand über, wonach $\frac{Q'}{T_1} = 32$ ist. Auf den Zufallscharakter dieser Regel hatte schon Nernst hingewiesen.

Substanz	Q'	$T_1 = \frac{Q'}{32}$	T_1 beobachtet	T_1 berechnet
Ag_2CO_3	20 060	627°	498°	548°
$PbCO_3$	22 580	706°	575°	610°
$MnCO_3$	23 500	741°	ca. 600°	632°
$CaCO_3$	42 520	1329°	1098°	1091°
$SrCO_3$	55 770	1743°	1428°	1403°

Die Nernstsche Näherungsformel gibt also die Beobachtungen recht gut wieder. Auch für Nitrate trifft sie erträglich zu, während gerade hier die Forcrandsche Regel vollständig versagt.

Im Anschluß an die Nernstsche Berechnung chem. Gleichgewichte aus rein thermischen Messungen hat H. v. Wartenberg[1] einige Rkk. zwischen Kohlenstoff und Gasen bei höheren Tempp.

1) Z. anorg. Chem. **52**. 299.

Digitized by Google

untersucht. Die Gleichung für die Cyanbildung $2C$ (Graphit) $+ N_2 = (CN)_2 - 71000$ cal gewinnt in der Form der Nernstschen Gleichungen folgende Gestalt: $\lg \frac{[N_2]}{[(CN)_2]} = -\frac{Q}{4{,}571 \cdot T} + C_{N_2} - C_{(CN)_2}$, wo Q die Wärmetönung und C die den Stoffen eigentümliche „chem. Konst." ist. C_{N_2} ist nach Nernst gleich 2,6 und $C_{(CN)_2}$ läßt sich leicht aus der Beziehung[1] $C = 1{,}1 \frac{\lg \frac{\pi}{p}}{\frac{\tau}{T} - 1}$ ableiten, wo π und τ die kritischen Daten sind. Wartenberg berechnet so $C_{(CN)_2}$ zu 3,8, so daß $C_{(N_2)} - C_{(CN)_2} = -0{,}8$ wird. Man erhält also $\lg \frac{[N_2]}{[(CN)_2]} = \frac{15530}{T} - 0{,}8$. Wegen der großen Differenz der Mol-wärmen der zweiatomigen N_2 und des vieratomigen $(CN)_2$ fügt v. Wartenberg noch einen Korrektionsfaktor von $-0{,}001 \cdot T$ an. Für 1 Atm. N_2 und 3500° berechnet sich dann der Cyangehalt zu 44%. Obwohl man nun experimetell das Auftreten von Cyan am Lichtbogen nicht nachweisen kann, sondern nur spektroskopisch, so wird doch unzweifelhaft CN gebildet, zerfällt aber äußerst leicht und rasch wieder.

Ist bei der Rk. noch H_2 zugegen, so bildet sich Cyanwasserstoff. Zur Berechnung des Gleichgewichts dient folgende Gleichung: $2C$ (Graphit) $+ H_2 + N_2 = 2HCN - 59700$ cal. Die Integrationskonst. C_{HCN} kann man wegen der fehlenden kritischen Daten nicht berechnen, sondern nur schätzen, und zwar schätzt sie v. Wartenberg zu etwa 4, so daß er folgende Gleichung erhält:

$$\lg \frac{[N_2] \cdot [H_2]}{[HCN]^2} = \frac{59700}{4{,}571 \cdot T} + 2{,}6 + 2{,}2 - 8 = \frac{13060}{T} - 3{,}2.$$

Danach lassen sich schon bei relativ niedrigen Tempp. größere Blausäuremengen erwarten. Einer Reihe von Versuchen des Vf. schließt sich die Formel noch besser an, wenn man $C_{HCN} = 4{,}425$ setzt.

Für die technische Blausäuregewinnung durch Hinüberleiten von NH_3 über glühende Kohle nach der Gleichung $C + NH_3 = HCN + H_2 - 39500$ cal. stellt Vf. die Gleichung auf:

$$\lg \frac{[NH_3]}{[H_2][HCN]} = \frac{8650}{T} - 1{,}75 \lg T - 3{,}32.$$

Die Berechnung des Acetylengleichgewichtes ist etwas unsicher, da die Bildungswärme des Acetylens aus C und H_2 ungenau bekannt ist: $2C + H_2 = C_2H_2 - 53000$ cal. Daraus ergibt sich dann die Gleich-

1) Nernst, Gött. Nachr. **1906**, Heft 1, Seite 9.

Digitized by Google

gewichtsformel: $\lg \frac{[H_2]}{[C_2H_2]} = \frac{11\,400}{T} - 1$, oder besser nach Anbringung eines Korrektionsgliedes $= \frac{11\,000}{T} - 0{,}001\,T - 1$. Die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten ist dann erträglich.

Man kann also mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems bei diesen und ähnlichen Gleichgewichten die Partialdrucke der Komponenten aus rein thermischen Größen wenigstens der Größenordnung nach vorausberechnen.

Zu dem Nernstschen Wärmetheorem bringt F. Jüttner[1] einige Erörterungen mit mathematischem Anstrich und zeigt, daß in der Grenzgleichung $\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT}$ für $T = 0$ zwei Teilhypothesen stecken. Die erste Annahme ist, daß $\lim \frac{dA}{dT}$ nicht unendlich groß ist, oder logarithmisch nicht unendlich, wie van't Hoff, Broensted u. a. angenommen haben, sondern einen endlichen Wert besitzt. Schon aus dieser Annahme, daß $\frac{dA}{dT}$ beim absoluten Nullpunkte endlich bleibt, ergibt sich die Gültigkeit des Koppschen Gesetztes, falls Q für $T = 0$ regulär ist.

Zu dieser Abhandlung Jüttners macht O. Sackur[2] noch die Bemerkung, daß sich aus dem Nernstschen Wärmetheorem die Entropieänderung $= 0$ beim absoluten Nullpunkte ergibt. In diesem Punkte ist also die Entropie ebenso wie die spez. Wärme eine additive Eigenschaft der einzelnen Atome.

D. E. Tsakalotos[3] vereinigt den verbesserten Nernstschen Ausdruck[4] für die Troutonsche Regel mit der Formel für die Siedepunktserhöhungskonst. und erhält so eine Gleichung, um die Siedepunktserhöhung einer Lsg. aus dem Mol-gewichte M des Lsg-mitteldampfes und der Siedetemp. zu berechnen. Indessen stimmen die berechneten Werte nur recht mäßig mit den experimentell gefundenen, was auch zu erwarten war, da der Nernstsche Ausdruck $\frac{M \cdot L}{T} = 9{,}5 \cdot \lg T - 0{,}007\,T$ ja auch nur angenähert gilt.

G. Baume und D. E. Tsakalotos[5] haben die Clausius-Clapeyronsche Formel mit der van't Hoff-Beckmannschen kombiniert, nach der die Verdampfungswärme $\lambda = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{E}$ ist, wenn E

1) Physik. Z. **8**. 147.
2) Ib. **8**. 150.
3) C. r. **144**. 1104.
4) Dieses Jahrb. **13**. 154 (1906).
5) C. r. **144**. 373.

Digitized by Google

die Siedepunktskonst. der Fl. ist. Sie erhalten so $\frac{dp}{dT} = 0{,}01 \cdot M \cdot \frac{p}{E}$, wo p der Dampfdruck und M das Mol-gewicht ist. Etwas Neues ist in dieser Näherungsformel nicht enthalten. Die Vff. ziehen noch einige Schlüsse auf die Veränderlichkeit von p und E, die aber infolge der beschränkten Genauigkeit der Formel recht zweifelhaft sind.

H. v. Jüptner hat seine Formel[1] $\frac{d \ln p}{d \ln T} = \frac{Q}{A}$ bisher auf Zustandsänderungen angewendet. So ergibt sich z. B. für Wasser bei 373° absol. $\frac{d \ln p}{d \ln T} = 13{,}329$, während sich für $\frac{Q}{A}$ der Wert 13,342 berechnet. Vf. versucht seine Gleichung nun auch[2] auf chem. Vorgänge anzuwenden und aus Gleichgewichtszuständen einen Ausdruck für $\frac{Q}{A}$ abzuleiten, der dem aus dem Verdampfungsgleichgewichte abgeleiteten $\frac{Q}{A} = 2{,}30\left[(f_0 + b)\frac{T_k}{T} - a\frac{T}{T_k}\right]$ entspricht. Vf. gelangt für chem. Gleichgewichtszustände zu der Formel $\frac{Q}{A} = \frac{d \ln K_p}{d \ln T} = \sum n \frac{d \ln p}{d \ln T}$. Je nach dem zu betrachtenden Vorgange nimmt $d \ln K_p$ und $\sum n \frac{d \ln p}{d \ln T}$ noch besondere Formen an. v. Jüptner erhält so Gleichungen für Q und für A, die zwar recht einfach, aber nur als Annäherungsformeln zu betrachten sind. Unter gewissen Umständen dürften derartige Gleichungen wohl recht brauchbar sein.

In einer Erörterung der endothermen und der exothermen Dissprozesse weist J. J. van Laar[3] darauf hin, daß man nicht allgemein sagen dürfe, daß bei niedrigen Tempp. die endothermen Rkk. überwiegen, bei höheren Tempp. aber die exothermen. Denn es ist klar, daß, wenn eine beliebige Rk. exotherm ist, ihr entgegengesetzter Vorgang endotherm sein muß. Und diese entgegengesetzte Rk. ist bei Gleichgewichtsrkk. ebenso gut möglich, wenn man sich nur an der entgegengesetzten Seite der Gleichgewichtslage befindet. Die Diss-prozesse aber verlaufen im allgemeinen in einer Richtung, und es ergibt sich, daß die meisten Diss-prozesse endotherm sind, wo also die absorbierte Wärmemenge Q pos. ist. Nur relativ wenige Diss-prozesse sind exotherm, wo also die absorbierte Wärmemenge neg. ist, und diese werden bei sehr hohen Tempp. schließlich alle endotherm werden müssen, weil die absorbierte Diss-wärme Q bei

1) Z. physik. Chem. **59**. 111. 2) Ib. **60**. 114. 3) Ib. **57**. 633.

Digitized by Google

einer gewissen hohen Temp. immer pos. werden wird. Vf. beweist diesen Satz noch einmal und berechnet für versch. Beispiele die Temp., bei welcher der Vorgang endotherm wird.

Die Anwendung des Carnotschen Kreisprozesses auf spezielle Probleme hat eine große Anzahl unzusammenhängender Gleichungen von großenteils approximativem Charakter in der physik. Chemie hervorgebracht. G. N. Lewis[1] glaubt nun, daß diese Gleichungen der thermodynamischen Chemie genaueren Untersuchungen nicht mehr genügen. Um sich nicht den genauen, aber schwer faßlichen Gleichungen der Entropie und des thermodynamischen Potentials zuwenden zu müssen, bringt er den Umriß eines neuen Systems der chem. Thermodynamik. Er legt den chem. Vorgängen ein „Entweichungsbestreben" der Molekeln aus einem Zustand in einen andern zugrunde. Wenn das Entweichungsbestreben einer gegebenen Molekel art x in zwei Phasen das gleiche ist, so geht x nicht von selbst aus der einen Phase in die andere. Ist das Entweichungsbestreben von x aber in der einen Phase größer, so wird x in die andere Phase übergehen, wenn beide Phasen zusammengebracht werden. Als Maß für das Entweichungsbestreben will Lewis die „Fugazität"[2] benutzen, indem die Fugasität bei einem vollkommenen Gase gleich dem Drucke ist. Die Fugazität ψ eines Stoffes ist gleich dem Dampfdruck, den der Stoff haben würde, wenn sein Dampf ein vollkommenes Gas wäre. Die Fugazität hat die Dimension eines Druckes. Statt dessen führt Lewis auch die „Aktivität" ξ ein, die die Dimension einer Konz. besitzt. Es wird gesetzt $\xi = \frac{\psi}{R \cdot T}$. Sowohl Aktivität wie Fugazität können als Maß des Entweichungs-bestrebens dienen. Es werden folgende Definitionen aufgestellt: Wenn die Aktivität eines Stoffes in zwei Phasen dieselbe ist, so wird dieser Stoff nicht von selbst aus der einen Phase in die andere übergehen. Wenn die Aktivität eines Stoffes in einer Phase größer ist, als in einer andern, so wird dieser Stoff aus der einen Phase in die andere übergehen. Die Aktivität eines vollkommenen Gases ist gleich seiner Konz. Die Aktivität eines gelösten Stoffes in einer vollkommenen Lsg. ist bei konst. Temp. und konst. Druck proportional der Konz. Mit Hilfe der Aktivität leitet der Vf. nun eine Reihe von Gleichungen ab, die dieselbe Form haben, wie die jetzt allgemein verwendeten approximativen Gleichungen, die er aber für exakt und vollkommen genau hält. Er sucht die abgeleiteten Formeln auf spezielle Fälle anzuwenden und leitet aus jeder

1) Z. physik. Chem. **61**. 129.

2) Ib. **38**. 205 (1901); Proc. Amer. Acad. **37**. 49 (1901).

Digitized by Google

Gleichung unmittelbar zwei angenäherte ab, die eine für den Dampfdruck eines Stoffes, die andere für seine Lsl. Einige der allgemeinsten Gleichungen sind: $\left(\frac{d\ln\xi}{dP}\right)_T = \frac{v}{R\cdot T}$ und $\left(\frac{d\ln\xi}{dT}\right)_P = \frac{V-P\cdot v}{RT^2}$ für einen reinen Stoff, wo V die ideale Verdampfungswärme, P der äußere Druck und v das Mol-vol. ist.

Der Berichterstatter hat nicht den Eindruck erhalten, als wenn der Inhalt der umfangreichen Abhandlung einen Fortschritt für die chem. Thermodynamik bedeutet.

Auf Grund kinetischer Vorstellungen und mit Zugrundelegung des van der Waalsschen Gesetzes leitet P. Bogdan[1] die Clausius-Clapeyronschen und die van't Hoffschen Gleichungen ab.

Der allgemeinen Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist möglicherweise ein Gegner in der Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lsgg., der sog. Brownschen Bewegung, erwachsen. Denn diese Bewegung ist unzweifelhaft mit den mol. Eigenbewegungen identisch, welche die mechanische Wärmetheorie bezw. kinetische Gastheorie den Wärmeerscheinungen zugrunde legt. v. Smoluchowski[2] weist nun darauf hin, daß es mit genügend verfeinerten Hilfsmitteln wohl möglich ist, diese Wärmebewegungen in Arbeit zu verwandeln, und daß diese Möglichkeit „nicht so vollkommen undurchführbar erscheint, als das Abfangen einzelner Moleküle durch einen Maxwellschen Dämon". Auch W. Ostwald[3] vermag die Tatsache der Brownschen Bewegung mit dem zweiten Hauptsatze nicht ungezwungen in Einklang zu bringen. The Svedberg[4] sucht es nun durch Beschreibung von zwei Versuchsordnungen plausibel zu machen, daß die Gewinnung von Arbeit nur durch Abkühlung eines Wärmereservoirs möglich ist. Er geht von dem, wie es scheint, sicher nachgewiesenen Satze aus, daß die Teilchen einer kolloidalen Lsg. Eigenbewegungen besitzen, die zeitlich unveränderlich und von äußeren Umständen abhängig sind, und daß diese Teilchen freie elektrische Ladungen besitzen. Die Beobachtungen haben nun gezeigt, daß die kolloidalen Teilchen ihre Gschw. nicht plötzlich ändern, sondern daß ihre Schwingungen vielmehr als sinusoidähnlich zu betrachten sind. So oft nun die Gschw. eine Änderung erleidet, muß die elektrische Ladung oder das elektrische Feld in Bewegung elektromagnetische Perturbationen ausstrahlen. Schließt man nun ein kolloidales Teilchen in geeigneter Weise in ein Di-

1) Ann. scient. Jassy **4**. 151.
2) Ann. Phys. (4), **21**. 756 (1906).
3) Z. physik. Chem. **57**. 383 (1906).
4) Ib. **59**. 451.

Digitized by Google

elektrikum, Wasser, Vakuum, Bleimantel ein, so können die Perturbationen ungehindert die dielektrischen Wände, die Wasserschicht und die Vakua durchdringen, werden aber vom Pb-Mantel absorbiert und in Wärme verwandelt. Es wird sich also die kolloidale Lsg. mit ihrem Wassermantel abkühlen, und die Temp. des Bleimantels mit seiner Wasserschicht wird steigen. Damit wäre ein perpetuum mobile zweiter Art in den Kreis der Möglichkeit gerückt.

The Svedberg bringt dann noch ein zweites Modell, um die Möglichkeit zu zeigen, daß auch der zweite Hauptsatz vielleicht nur begrenzt gültig ist.

Daß die Brownsche Bewegung nicht durchweg als Folge der mol. Wärmebewegung betrachtet werden muß, sucht K. v. Wesendonk[1] zu zeigen. Es können sich dabei auch andere Vorgänge abspielen, die als Kompensationen für eine Arbeitsleistung auftreten, die nur scheinbar auf Kosten der Wärmeenergie zustande kommt. Er erinnert an die neueren Beobachtungen über merkwürdige Strahlungserscheinungen, bei denen sehr große Energiemengen durch sehr kleine Veränderungen ausgelöst werden.

Eine vollständige Formel zur Berechnung der Wärmetönung bei der Bildung eines Fl-gemisches ist zuerst von W. Nernst abgeleitet worden. Sie setzt die Dampfdrucke der reinen zu mischenden Substanzen und die Partialdrucke derselben über dem Gemische in Beziehung zu der auftretenden Wärmetönung. E. Bose[2] zeigt nun, daß sich die Nernstsche Formel verallgemeinern läßt, da über den Zustand des entstehenden Gemisches nichts vorausgesetzt wird. Das Kondensat kann eine feste Lsg. sein, eine flüssige homogene oder aber auch heteroge Mischung. Es mögen sich nun zwei Substanzen a und b unvollständig mischen, und es liege eine Mischung von x Moll. a mit $(1-x)$ Mol. b bei der Temp. T vor. Ferner seien p_a und p_b die Dampfdrucke der reinen Substanzen und p_a' und p_b' die entsprechenden Partialdrucke. Dann ist nach der Nernstschen Gleichung

$$Q_{(x,\ 1-x,\ T)} = -RT^2 \frac{d}{dT}\left[x \cdot \ln \frac{p_a}{p_a'} + (1-x) \ln \frac{p_b}{p_b'}\right]$$

und ganz entsprechend für ein anderes Mischungsverhältnis x' und $1-x'$ bei derselben Temp. T

$$Q_{(x',\ 1-x',\ T)} = -RT^2 \cdot \frac{d}{dT}\left[x' \ln \frac{p_a}{p_a'} + (1-x') \ln \frac{p_b}{p'_b}\right].$$

Diesen beiden Mischungsverhältnissen entsprechen je zwei Phasen derselben Zus., aber von versch. Menge. Bezeichnen wir nun

1) Naturw. Rundschau 22. 262. 2) Physik. Z. 8. 87.

Digitized by Google

$Q_{(x,\ 1-x,\ T)}$ mit Q bezw. mit Q', und $\ln \frac{p_a}{p_a'}$ mit φ_a bezw. φ_b, so ergibt sich aus den beiden Nernstschen Gleichungen

$$\frac{d\varphi_b}{dT} = \frac{1}{RT^2} \cdot \frac{x \cdot Q' - x' \cdot Q}{x' - x} \text{ und } \frac{d\varphi_a}{dT} = \frac{1}{RT^2} \cdot \frac{(1-x)Q' - (1-x')Q}{x - x'}.$$

Die Werte für $\frac{d\varphi}{dT}$ werden dann am genauesten, wenn man x und x' möglichst weit auseinander wählt. Ist für die reinen Substanzen die Dampfdruckkurve sehr genau bekannt, wie z. B. für H_2O, so geben die Gleichungen weiterhin die Werte für $\frac{d \ln p'_a}{dT}$ und $\frac{d \ln p_b'}{dT}$. Bestimmt man die Wärmetönung für mehrere Tempp., so erhält man Verlauf von $\frac{d \ln p'}{dT}$, und durch graphische Integration und unter Hinzuziehung der für eine bestimmte Temp. zu messenden Partialdrucke p_a' und p_b' gelingt es, die Partialdrucke einzeln als Funktion der Temp. zu erhalten. Ganz analog ist der Gedankengang bei der Bildung eines kristallwasserhaltigen Salzes neben seiner gesättigten Lsg. aus reinem Wasser und wasserfreiem Salze. Etwas einfacher wird die Sachlage bei einseitiger Mischbarkeit. Hier kann man setzen $Q = x \cdot q$ und $Q' = x' \cdot q$, wo q die Wärmetönung ist, die beim Sättigen von 1 Mol. des Lsg-mittels a mit der zweiten Substanz b auftritt. Es ergibt sich dann durch Vereinigung der beiden Gleichungen für Q und $Q' - RT^2[(1-x)x' - (1-x')x]\frac{d\varphi_b}{dT} = 0$ und damit auch $\frac{d\varphi_b}{dT} = 0$, was in der Tat bei diesem einfachen Falle zutreffen muß. Berechnet man in analoger Weise $\frac{d\varphi_a}{dT}$, so ergibt sich die bekannte Formel

$$q = -RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{p_a}{p_a'}.$$

Zum Schluß weist Bose darauf hin, daß die Duhem-Margulessche Gleichung $\frac{d \ln p_a'}{d \ln x} = \frac{d \ln p_b'}{d \ln (1-x)}$ wegen ihres Zusammenhanges mit der Nernstschen Formel auch für inhomogene Gemische gelten muß.

Schmelzpunkte. — Eine interessante Schmelzpunktsbestimmung hat H. v. Wartenberg[1] am Wolfram durchgeführt, dessen Schmelzpunkt nach Beobachtungen in der Wolframlampentechnik in der Gegend von 3000° liegen sollte. Als Schmelzapp. wurde eine Geiß-

1) Berl. Ber. **40**. 3287.

Digitized by Google

lersche Röhre mit Wolframanode und Wehneltscher Kathode (Pt-Blech mit Erdalkalioxyd bestrichen) benutzt, wodurch der in gutem Vakuum mehrere Tausend Volt betragende Kathodenfall auf 1 bis 2 Volt erniedrigt wird, so daß man bei Anwendung eines Gleichstromes von 110 Volt bequem starke Ströme durch das Vakuum senden kann. Die Temp. des Wolframs im Augenblicke des Schmelzens wurde mit einem Wannerpyrometer zu mindestens 2800° und wahrscheinlich nicht mehr als 2850° festgestellt.

C. W. Waidner und G. K. Burgeß[1] haben mittels des optischen Pyrometers von Holborn-Kurlbaum den Schmelzpunkt des Wolframs zu $3080 \pm 20°$, den des Tantals zu $2910 \pm 10°$ bestimmt.

Dieselben Vff.[2] bestimmen auch nach thermoelektrischen und nach strahlungstheoretischen Methoden den Schmelzpunkt des Pd zu 1546° und den des Pt zu 1753°.

C. E. Mendenhall und L. R. Ingersoll[3] beobachten mittels des Königs-Martensschen Spektrophotometers die Temp., bei der ein Metallkügelchen schmilzt, das sich auf einem Nernstschen Glühkörper befindet. Unter Zugrundelegung des Nernst-v. Wartenbergschen Pt-Schmelzpunktes 1745° oder des Holborn-Valentinerschen 1789° erhalten sie den Pd-Schmelzpunkt 1548° oder 1576°, den Rh-Schmelzpunkt 1907° und 1968°, den Ir-Schmelzpunkt 2292° und 2388°. Die Temp. des Nernststiftes von normaler Helligkeit ergab sich zu 2120° und 2200° und seine Schmelztemp. zu 2380° und 2490°.

A. Loebe[4] hat zur Schmelzpunktsbestimmung von Metallen und zur Eichung von Thermoelementen eine Methode benutzt, die indessen schon von L. Holborn und W. Wien[5] angewendet worden ist und darin besteht, daß man das betreffende Metall in Drahtform in einem Stromkreise neben dem Thermoelemente anbringt. Im Augenblicke des Durchschmelzens ertönt infolge der Stromunterbrechung eine Glocke, worauf man am Thermoelementgalvanometer die Temp. abliest.

Den Erstarrungspunkt des reinen weißen, im Vakuum destillierten Phosphors hat J. Boeseken[6] zu 44,77° und seine Dichte bei 18° zu 1,831 bestimmt. Durch Anwesenheit geringer H_2O-Mengen wird der Erstarrungspunkt herabgedrückt.

Nach A. Guntz und Broniewski[7] soll kristallisiertes As keinen bestimmten Schmelzpunkt haben, sondern im Vakuum gegen 500°

1) J. chim.-phys. **6**. 830. 2) Electrician **60**. 220.
3) Physik. Rev. **25**. 1. 4) Z. f. Elektroch. **13**. 592.
5) Z. f. Elektroch. **13**. 646; Wied. Ann. **47**. 132 (1892).
6) Rec. trav. P. B. **26**. 289. 7) Bull. soc. chim. (4) **1**. 977.

Digitized by Google

weit und um so rascher flüssig werden, je höher die Temp. ist. Eine Nachprüfung dieser merkwürdigen Angabe ist zweifellos notwendig.

F. Guttmann[1] hat die Gefrierpunkte einiger sehr tief schmelzenden org. Stoffe zu bestimmen gesucht und gefunden, daß Propyl-, i-Propyl-, i-Amylalkohol und ähnliche Verbb. keinen definierten Erstarrungspunkt besitzen, sondern vaselinartige Massen liefern, so daß wahrscheinlich keine einheitlichen reinen Stoffe, sondern Gemische isomerer Verbb. vorlagen. Es erstarrte Methylalkohol bei —97,8°, Äthylalkohol bei —117,3°, Äther bei —117,6°, Aceton bei —94,6° und Pentan bei —147,5°.

Carnelley und Thomson haben die Regel aufgestellt, daß in einer Gruppe isomerer org. Stoffe die Reihe der Lsl. dieselbe ist wie die Reihe der Schmelzpunkte, d. h., daß der leichter schmelzbare Stoff auch der leichter lsl. ist. R. Kremann[2] fand eine Ausnahme zu dieser sonst gut bestätigten Regel, als er die Lsl-linien der drei isomeren Chlornitrobenzole in Anilin bestimmte, da hier der schwerer schmelzbare Stoff leichter lsl. ist.

Umwandlungspunkt. — Für den Übergang von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ stellen Th. W. Richards und Fr. Wrede[3] die Umwandlungstemp. 58,089° $\pm <$ 0,005° nach der intern. Wasserstoffskala fest. Dieser Umwandlungspunkt des Manganchlorürs eignet sich als Fixpunkt für die Thermometrie wegen der leichten Reindarst. des Salzes.

H. C. Dickinson und E. F. Mueller[4] geben eine für kalorimetrische Messungen geeignete Form des Pt-Wid-thermometers an und bestimmen damit die Umwandlungstemp. des Natriumsulfatdekahydrats zu 32,384°.

H. Hort[5] hat die schon lange bekannte Erscheinung bestätigt, daß das Eisen einen von seiner Vorgeschichte abhängigen Energiegehalt besitzt und daß beim Übergang in einen stabileren Zustand Wärme frei wird. Er bestimmt diese Umwandlungswärmen für versch. Zustände, die durch „Fließen" ineinander übergeführt wurden. Die Umwandlungswärmen sind von den angelegten Spannungen abhängig.

Die spez. und die Umwandlungswärmen mehrerer Stahl- und Eisenproben bestimmte F. K. Bailey[6], indem er die mittlere spez. Wärme für Temp-intervalle zwischen 20° einerseits und 400 bis 850° andererseits kalorimetrisch festlegte. Es ergab sich auch hier das

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 345.
2) W. Mon. **28**. 7.
3) Z. physik. Chem. **61**. 313.
4) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1387.
5) Physik. Z. **8**. 54.
6) Physic. Rev. **24**. 129.

Digitized by Google

Auftreten eines Umwandlungspunktes zwischen 720 und 780°, verbunden mit einer latenten Wärme, die je nach der Zus. der Eisenprobe 9 bis 16 g cal betrug. Bei der Untersuchung der Gschw. der Abkühlung oder Erwärmung des Eisens ergab sich ein Haltepunkt bei 670 bis 710° und bei 730°.

Gefrierpunktsbestimmungen. — Das Präzisionskryoskop von Giran[1] bringt nur insofern etwas Neues, als an Stelle des von Raoult verwendeten Äthers im Außenbade Chlormethyl empfohlen wird, mit dessen Hilfe man bis zu —22° herabgehen kann. Ob dieser App. gegenüber dem Nernst-Abeggschen, oder Hausrathschen oder W. Biltzschen den Namen Präzisionskryoskop mit Recht verdient, erscheint dem Berichterstatter recht zweifelhaft.

H. Jahn[2] hatte die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verd. Lsgg. stark diss. Elektrolyte mit sehr großer Sorgfalt gemessen und ist bis zu seinem Tode mit der Fortführung der Messungen beschäftigt gewesen, die nun von W. Nernst[3] veröffentlicht werden. Die Messungen wurden genau in derselben Weise durchgeführt wie früher. Es bedeutet wie früher N die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl von g-Mol-gewichten des Salzes, Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung und n_1 die in 1000 g Wasser aufgelöste Anzahl der g-Ionen. Die Gefrierpunkte lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Konz. nach den Formeln berechnen:

$$KJO_3 : \Delta = 3{,}5614\ N - 2{,}7357\ N^2,$$
$$NaJO_3 : \Delta = 3{,}5776\ N - 2{,}6309\ N^2,$$
$$KBrO_3 : \Delta = 3{,}5635\ N - 2{,}0446\ N^2,$$
$$NaBrO_3 : \Delta = 3{,}5669\ N - 1{,}4806\ N^2,$$
$$KClO_3 : \Delta = 3{,}5690\ N - 2{,}3067\ N^2,$$
$$NaClO_3 : \Delta = 3{,}5812\ N - 1{,}3040\ N^2.$$

Um noch verdünntere Lsgg. untersuchen zu können, wurde dann anstatt des Beckmannthermometers eine Thermosäule verwendet und, ähnlich wie früher von Hausrath, die Gefrierpunktserniedrigung direkt durch die EMK der Säule gemessen. Der Ausdruck $\frac{n_1^2}{N - n_1}$ erwies sich bei den allerverdünntesten Lsgg. als konstant, ein sehr wichtiges Ergebnis! Für NaCl ist $\Delta = 3{,}5534\ N - 1{,}0006\ N^2$ und für die verdünntesten Lsgg.

$$(N = 0{,}04236 \text{ bis } 0{,}008515)\ \Delta = 3{,}5972\ N - 2{,}0063\ N^2.$$

1) Bull. soc chim. (4) **1**. 290.
2) Dieses Jahrb. **11**. 176 (1905).
3) Z. physik. Chem. **59**. 31.

Digitized by Google

In die erweiterten Massenwirkungsgesetze[1] sind für die NaCl-Lsgg. die Konstt. $\frac{a}{n} = -6$ und $\frac{b}{n} = -4$ einzusetzen. Die Beww. des Natriumions lassen sich darstellen durch $\mu = 44{,}54 \cdot 10^{-5} + 0{,}03302 \cdot n_1^2$.

Auch beim KCl gelten für die verdünntesten Lsgg. die einfachen Gesetze. Mit den erweiterten Gesetzen berechnet sich $\frac{a}{n} = -5$, $\frac{b}{n} = -3$. Die Beww. des Kaliumions sind

$$\mu = 66{,}85 \cdot 10^{-5} + 0{,}040708\ n_1^2.$$

Beim LiCl ist

$$\frac{a}{n} = -6,\ \frac{b}{n} = -7 \text{ und } \mu = 33{,}49 \cdot 10^{-5} + 0{,}031221\ n_1^2.$$

Ferner ergab sich für

KJO_3:	$\frac{a}{n} = -4{,}5$,	$\frac{b}{n} = -2{,}5$,	$\mu = 67{,}03 \cdot 10^{-5} + 0{,}059085\ n_1^2$,
$KBrO_3$:	$-4{,}5$,	$-2{,}5$,	
$KClO_3$:	$-5{,}5$,	$-3{,}5$,	$\mu = 67{,}88 \cdot 10^{-5} + 0{,}064441 \cdot n_1^2$,
$NaJO_3$:	-5,	-3 (oder $-4{,}5$ und $-4{,}5$),	$\mu = 44{,}72 \cdot 10^{-5} + 0{,}04014\ n_1^2$

Das Fenchon, vom Siedepunkt 192,5°, als ebullioskopisches Lsg-mittel für versch. Elemente und Verbb. haben E. Rimini und F. Olivari[2] vorgeschlagen. Sie bestimmen die Siedepunktskonst. des Fenchons zu 59,4. Das Mol-gewicht des S wurde zu 266, also S_8 entsprechend gefunden; Arsendioxyd: 386, entsprechend As_4O_6; AsJ_3 SbJ_3, BiJ_3, $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 erwiesen sich als normal.

Guinchant[3] hat Quecksilberjodid als kryoskopisches Lsg-mittel benutzt, aus dessen Schmelzwärme 9790 cal sich die kryoskopische Konst. 550 berechnet. Dieselbe Gefrierpunktskonst. berechnete sich aus der Schmelzpunktsdepression des HgJ_2 durch gelöstes PbJ_2, AgJ, KJ und HgJ, während HgO, $HgCl_2$ und HgCl zu große Werte ergaben.

Die Verwendung eines kristallwasserhaltigen Salzes, des $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, zu kryoskopischen Zwecken ist zuerst von Löwenherz versucht worden. Er fand, daß es sich im allgemeinen normal verhält und nur insofern eine besondere Stellung einnimmt, als es in den Fällen, in denen die gelöste Substanz ein gemeinsames Ion mit dem Lsg-mittel hat, die Ionisation verhindert oder wenigstens stark zurückdrängt. J. L. R. Morgan und H. K. Benson[4] haben

1) Dieses Jahrb. **11**. 177 (1905).
2) Atti R. Accad. Lincei Rom. (5) **16**. I, 665.
3) C. r. **145**. 68.
4) Z. anorg. Chem. **55**. 261.

Digitized by Google

diesen Gegenstand weiter untersucht und als kryoskopische Substanzen $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ vom Schmelzpunkte 29,48°, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ vom Schmelzpunkte 29,88° und $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ vom Schmelzpunkte 19,92° benutzt. Für $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ergibt sich die kryoskopische Konst. K aus der Schmelzwärme zu 45,0. Bei den beiden anderen Stoffen mußte sie direkt bestimmt werden und ergab sich zu 26,0 und 38,5. Es wurde nun das Mol-gewicht von versch. org. und anorg. Stoffen bestimmt. Hierbei ergab sich, daß sich die org. Substanzen in den verd. Lsgg. normal verhalten, in den konzentrierteren aber häufig assoziieren, wie z. B. Äthylalkohol und Essigsäure. Die anorg. Salze sind ionisiert. Wenn sie aber mit dem Lsg-mittel ein Ion gemeinsam haben, so ist die Ionisation verschwindend klein und es ergeben sich die normalen Mol-gewichte. In einer zweiten Arbeit[1] bestimmen dieselben Vff. die Gefrierpunktskonstt. von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ und von $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ zu 59,4, 58,6 und 67,4, während die entsprechenden Schmelzpunkte 42,31°, 44,07° und 34,81° sind.

Um die vermutete Bildung einer instabilen Verb. zwischen H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ in wäss. Lsg. nachzuweisen, hat Th. Sl. Price[2] die Gefrierpunkte derartiger Mischungen bestimmt und gefunden, daß sie kleiner sind, als sich für die beiden Komponenten additiv berechnen läßt, so daß die Existenz der vermuteten Verb. sehr wahrscheinlich ist. Durch freie H_2SO_4 wird ferner die Mol-depression des H_2O_2 etwas erhöht, was schon Jones und Murray beobachtet und auf das größere Diss-vermögen der H_2O_2-Lsgg. gegenüber H_2O-Lsg. zurückgeführt haben. Von Kaliumbisulfat wird H_2O_2 unter Bildung von $KHSO_5$ addiert.

L. Mascarelli und M. Martinelli[3] haben die Mol-gewichte einiger Jodoverbb. durch Gefrierpunktsbestimmungen in HCOOH bestimmt und beim Jodobenzol, o-, m- und p-Jodotoluol zu niedrige Werte gefunden, die sie auf eine Diss-erscheinung zurückführen wollen.

L. Mascarelli[4] empfiehlt ferner als kryoskopisches Lsg-mittel das Cyclohexan C_6H_{12} vom Schmelzpunkt 6,2°, dessen Gefrierpunktskonst. er experimentell zu 203 bestimmt. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit im Verhalten mit Benzol, das ebenso wie das Cyclohexan mit andern org. Stoffen leicht Mischkristalle zu bilden vermag.

Die Temp-erniedrigung, die bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf krist. Natriumsulfat eintritt, hat L. Szydlowski[5] unter-

1) Z. anorg Chem. **56**. 168. 2) J. Chem. Soc. **91**. 531.
3) Atti R. Accad. Lincei Rom. (5) **16**. I, 183.
4) Ib. (5) **16**. I, 924. 5) W. Ber. **116**. IIa, 855.

Digitized by Google

sucht und gefunden, daß sie am stärksten ist, wenn man 1 Teil einer 36,5 proz. Salzsäure auf 0,265 Teile Sulfat wirken läßt. Er beobachtete so eine Temp-erniedrigung von 39,6° und die tiefste Temp. von —18,6°.

Siedepunktserhöhung. — Mit Recht weist J. J. van Laar[1] darauf hin, daß man aus einer anomalen Siedepunkserhöhung einer verd. Lsg. niemals auf den Mol-zustand des Lsg-mittels schließen kann, wie es Hunter[2] getan hat. Dieser hatte auf Grund der Siedepunktserhöhung des flüssigen Sauerstoffs durch 1,9 % C_2H_4 dem flüssigen Sauerstoff die Formel $(O_2)_3$ zugeschrieben, was nach den richtig interpretierten Formeln $\triangle T = T - T_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{n}{N}$ unstatthaft ist.

In Gemeinschaft mit Fr. Junker hat E. Beckmann[3] einige ebullioskopische Mol-gewichtsbestimmungen ausgeführt. In Phosgen wurden die folgenden Formeln bestätigt: $SbCl_3$, $SbCl_5$, $AsCl_3$ und JCl_3. Phosgen und Äthylchlorid lösen Jod als J_2. Die geringe diss. Kraft des Phosgens, Äthylchlorids und Schwefeldioxyds ergibt sich daraus, daß Essigsäure und Benzoesäure assoziierte Molekeln bilden, während ihre Anhydride einfache Molekeln geben. Schwefelchlorür entspricht im Phosgen, Äthylchlorid und Schwefeldioxyd der Formel S_2Cl_2. Schwefeldichlorid gibt darin höhere Werte, als der Formel SCl_2 entspricht, und zwar 1,43 bezw. 1,26 und 2,19 SCl_2.

Schon seit längerer Zeit hat sich E. Beckmann mit der Bestimmung des Mol-gewichtes des Jods in versch. Lsg-mitteln beschäftigt, was wegen der Flüchtigkeit des Jods auch schon bei mittleren Tempp. mit Schwierigkeiten verbunden war. Beckmann gibt jetzt die Resultate seiner Versuche. Trotz der versch. Farbe der Jodlsgg. ist dieser Stoff darin stets bimol. gelöst. In folgender Tabelle ist K die ebullioskopische Konst. und α das Verhältnis der q_1 Gramm Jod im kondensierten Dampf zu q_2 Gramm Jod in der siedenden Lsg., bezogen auf 100 g Lsg-mittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt	K	α	Mittel des gef. Molgewichts beob.	korr.	Farbe der Lsg.
CCl_4	78,5	48,8	0,318	369	252	rotviolett
$CHCl_3$	61,2	38.8	0,152	315	267	„
C_6H_6	80,3	25,7	0,144	294	252	rot
Äthylacetat . .	75,5	27,9	0,121	279	245	braun
Methylal . . .	41,0	20,4	0,014	257	253	„

1) Z. physik. Chem. **57**. 742.
2) Aggregation of liquefied Gases: J. Phys. Chem. **10**. Nr. 5 (1905).
3) Z. anorg. Chem. **55**. 371.

Digitized by Google

Dampfdichtebestimmungen. — Einige Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Tempp. im Nernstschen Iridiumofen hat H. v. Wartenberg[1] ausgeführt. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung auch der schon früher erhaltenen Werte.

Stoff	Mol-gew.	$t°$ C	Siedepunkt	Bemerkungen
Sb	128	2070	—	Diss-wärme der zweiatomigen Molekel 80000 cal.
Bi	224	2070	—	
S	50	2070	—	Diss-wärme der zweiatomigen Molekel 90000 cal.
Se	120	2070	—	
Te	166	2070	—	
Hg	200	360–2070	—	—
Ag	108	2100	2070	—
Pb	220	1600—1870	1580	Alle Metalle verdampfen einatomig.
Te	220	1320–1690	1280	—
Zn	68	1200—2070	—	—
NaCl	60	1970	—	—
KCl	84	1980	—	Keine merkliche Diss.
CO_2	44	1980	—	
H_2O	18	1970	—	
SO_2	64	1950	—	
Cu, Au, Al, Mg, Sn	—	—	ca. > 2200	—

Die Ergebnisse der Dampfdichtebestimmungen am Mercurochlorid können bekanntlich dahin ausgelegt werden, daß der Dampf aus HgCl oder aus $HgCl_2 + Hg$ besteht. Daher ist das Verhalten der Mercuroverbb. in Lsgg. von Interesse, und E. Beckmann[2] hat im Mercurichlorid ein geeignetes Lsg-mittel für Mercurochlorid gefunden. Das gereinigte $HgCl_2$ schmolz bei 265° und lieferte bei der Gefrierpunktsdepression durch Anthrachinon die Konst. 340, woraus sich die Schmelzwärme 16,9 cal für das g berechnet. Das Molgewicht des gelösten Kalomels wurde dann durch Gefrierpunktserniedrigung zu 472 gefunden (berechn. 471), das des Kupferchlorürs zu 131 (CuCl = 99), das des TlCl zu 228 (berechn. 239,5), NaCl = 58,5, KCl = 74,5, RbCl = 120,5, CsCl = 168,1, NH_4Cl = 53,4. Das Molgewicht des Quecksilberbromürs in -bromid vom Schmelzpunkt 235°, der Konst. 367 und der Schmelzwärme 13,9 col. pro g ergab sich zu 530 (Hg_2Br_2 = 560). Mercurijodid schmilzt bei 250°, hat die Konst. 404 und die Schmelzwärme 12,4 cal pro g. Das Mol-gewicht des Mercurojodids darin ist 611 (Hg_2J_2 = 653,2). Damit werden also

1) Z. anorg. Chem. **56**. 320.
2) Ib. **55**. 175.

Digitized by Google

die Formeln Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 bestätigt. Lsgg. von Mercurichlorid in -bromid, sowie von Mercuribromid in -chlorid ergaben höhere Werte als dem normalen Mol-gewichte entspricht, was auf ein Zusammenkristallisieren hindeutet. Bei Cuprochlorid ist das Molekül Cu_2Cl_2 zum Teil in Einzelmoleküle gespalten. In $SbCl_5$ gelöstes $SbCl_3$ führte zu Erhöhungen des Erstarrungspunktes (Zusammenkristallisieren?), während gelöstes SbJ_3 und SnJ_4 erheblich zu niedrige Werte gaben (Ionenbildung? Umsetzungen?).

G. Preuner[1] hat die Diss. des Schwefelwasserstoffs nach der Löwensteinschen Methode bestimmt, indem der Partialdruck des entstandenen Wasserstoffs manometrisch in einer Platinbirne bestimmt wurde, die zwar für H_2, nicht aber für H_2S durchlässig ist. Mit Hilfe des so ermittelten Partialwasserstoffdruckes p wurde dann der Dissgrad α und die Gleichgewichtskonst. $\mathfrak{K}$ für Drucke, bezw. K für Konzz. und schließlich die Diss-wärme $Q = 4{,}571\,(\lg K_2 - \lg K_1)\,\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \text{cal}$ berechnet.

Temp. absol.	p in cm Hg	α	$\mathfrak{K}$	K	Q
1100°	6,5	0,089	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	41 000
1220°	11,5	0,164	$2{,}90 \cdot 10^{-3}$	$2{,}90 \cdot 10^{-5}$	41 000
1320°	16,5	0,244	$1{,}13 \cdot 10^{-2}$	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	37 400
1410°	20,8	0,317	$2{,}95 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	38 100
1510°	25,6	0,405	$7{,}8 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$	Mittel 39 400

Vf. knüpft an seine Versuche noch einige unsichere Rechnungen.

Auf Veranlassung Kahlenbergs haben A. T. Lincoln und D. Klein[2] den Dampfdruck wäss. Nitratlsgg. nach der altbekannten Luftdurchleitungsmethode mit einer kleinen Verbesserung gemessen, die in dem Schütteln des „Saturators“ im Thermostaten bestand. Der Dampfdruck des Wassers wurde bei 25° zu 23,76 mm gemessen. Bei der Bestimmung des Dampfdruckes von KNO_3-, $NaNO_3$- und $LiNO_3$-Lsgg. fanden die Vff. in konz. Lsgg. die schon bekannten Abweichungen, daß die relative Dampfdruckerniedrigung bei KNO_3 und $NaNO_3$ mit steigender Konz. fällt, bei $LiNO_3$ aber wächst. Es bedeutet C die Anzwahl g Salz in 100 g H_2O, μ die tausendfache relative Dampfdruckerniedrigung pro g Salz und M das daraus berechnete Mol-gewicht.

1) Z. anorg. Chem. **55**. 279.
2) J. Physic. Chem. **11**. 318.

Digitized by Google

C	μ	M	C	μ	M
21,77 KNO_3	2,46	69,39	57,18 $LiNO_3$	6,47	17,53
10,45 KNO_3	2,70	64,83	40,21 $LiNO_3$	6,36	21,09
75,65 $NaNO_3$	8,92	48,13	23,08 $LiNO_3$	6,01	25,85
49,53 $NaNO_3$	3,15	48,18	11,61 $LiNO_3$	5,79	28,94
32,48 $NaNO_3$	3,31	48,63	5,14 $LiNO_3$	4,75	36,98
11,69 $NaNO_3$	3,53	48,91			

Die Vff. ziehen daraus den Schluß, daß die Dampfdruckerniedrigung nicht nur eine Funktion der Anzahl der Moleküle ist, sondern auch noch von anderen Faktoren, z. B. von der chem. Individualität des Salzes abhängt.

Verdampfungs- und Schmelzwärme. — Nach einer sehr hübschen Methode hat A. W. Smith[1] die Verdampfungswärme des Wassers bei versch. Tempp. bestimmt, indem er durch Wasser von bestimmter Temp. trockene Luft hindurchleitete und die infolge der Verdampfung eintretende Abkühlung durch elektrische Heizung kompensierte. Zwischen 14° und 40° läßt sich die Verdampfungswärme durch die Gleichung $597{,}44 - 0{,}580\ T$ in mittleren Kalorien wiedergeben, oder in Joule: $2502{,}5 - 2{,}43\ T$. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Dieterici bei 0° und von Griffiths und Hennig bei $< 30°$ gut überein.

Die Verdampfungswärme des flüssigen Ammoniaks wurde von E. C. Franklin und C. A. Kraus[2] beim Siedepunkte —33,5° zu 341 cal bestimmt.

Die latente Schmelzwärme des Eises hat L. F. Guttmann[3] auf Grund der Versuche von A. W. Smith neu berechnet, indem er die EMK eines Clarkelementes gleich 1,434 V und 1 cal = 4,1832 Joule annimmt. Es ergibt sich so die Schmelzwärme des Eises zu 79,67 cal, was mit dem korrigierten Regnaultschen Werte 79,59 gut übereinstimmt, während der Bunsensche Wert 80,03 cal stark abweicht.

Spezifische Wärmen. — Da die Kenntnis der spez. Wärmen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck bei den Gasen eine Reihe wichtiger Folgerungen ermöglichte und da die Bestimmung von c_v bei den festen und flüssigen Stoffen experimentell vorläufig nicht möglich ist, so hat G. N. Lewis[4] eine Formel zur Berechnung von c_v angegeben. Er kombiniert zu diesem Zwecke die beiden bekannten thermodynamischen Gleichungen

1) Phys. Rev. **25**. 145. 2) J. Physic. Chem. **11**. 279.
3) J. Physic. Chem. **11** 279. 4) Z. anorg. Chem. **55**. 200.

Digitized by Google

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T\right) \text{ und } p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

miteinander und erhält so

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 : \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .$$

Bezeichnet α den Kompressionskoeff. $-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ und β den Ausdehnungskoeff. $\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, so ist schließlich $c_p - c_v = T \cdot v \cdot \frac{\beta^2}{\alpha}$, so daß man die spez. Wärme eines Stoffes bei konstantem Volumen aus c_r, α, β und T berechnen kann. Vf. berechnet so die Atomwärme C_v der festen Elemente und findet, daß dieselbe bei allen festen Elementen, deren Atomgewicht größer ist als das des Kaliums, dieselbe und wahrscheinlich fast unabhängig von der Temp. ist.

Drückt man das Volumen eines Gases bei der Temp. t^0 durch die empirische Gleichung $v = v_0(1 + \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2 + ..)$ aus, so wird nach A. Wigand[1] die Abhängigkeit der spez. Wärme c_p vom Druck durch die Gleichung $\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\frac{2\,T \cdot v_0}{J} \cdot \beta$ ausgedrückt, wo J das mechanische Wärmeäqu. ist. In genügender Entfernung vom kritischen Punkte zeigen die nichtidealen Gase genügende Übereinstimmung in ihrem Verhalten mit dieser Formel.

Um die Abhängigkeit der spez. Wärmen der Gase von der Temp. und von der Dichte darzustellen, leitet J. P. Dalton[2] aus der van der Waalsschen Gleichung die Formel $\frac{c_p - c_v}{12} = RT : RT - \frac{2a}{v^2}(v - b)^2$ ab. Da c_v vom Volumen fast unabhängig ist, so ergibt sich, daß c_p bei hohen Tempp. und großem Volumen auch unabhängig von v ist. Mit fallenden Tempp. geht c_p aber unterhalb der kritischen Temp. durch ein Maximum hindurch für ein Volumen, das gleich dem kritischen Volumen ist. Vf. kann diese Folgerungen an Luft, CO_2 und Äther aus dem vorhandenen Versuchsmaterial bestätigen.

L. Holborn und F. Henning[3] haben in einer sehr sorgfältigen Arbeit die spez. Wärmen N_2, CO_2 und H_2O bei Atm-druck gemessen und finden folgende Ergebnisse für die mittleren spez. Wärmen:

N_2 $\quad c_{0,t} = 0{,}2350 + 0{,}000019\,t$,

CO_2 $\quad c_{0,t} = 0{,}2010 + 0{,}0000742\,t - 0{,}000000018\,t^2$,

H_2O $\quad c_{100,t} = 0{,}4669 - 0{,}0000168 + 0{,}000000044\,t^2$,

$\quad c_{100,t} = 0{,}4544 + 0{,}006925 \cdot 10^{0{,}0007513\,t}$.

1) Sitz.-Ber. Gesellsch. Beförd. ges. Naturw. Marburg, **1902**. S. 24.

2) Phil. Mag. (6) **13**. 525. 3) Ann. Phys. **23**. 809.

Digitized by Google

Zur Bestimmung der spez. Wärme des CO_2 unter hohem Drucke und bei konstantem Volumen bringt D. Rudge[1] nach mehreren vergeblichen Vorversuchen kleine Kugeln, die bei gewöhnlicher Temp. mit flüssigem CO_2 gefüllt sind, oberhalb der kritischen Temp. in ein Paraffinkalorimeter, das durch einen elektrischen Strom geheizt wird. Die Drucke des eingeschlossenen CO_2 lagen zwischen 400 und 500 Atm., die gefundenen spez. Wärmen zwischen 0,412 und 0,508, während eine Extrapolation der Jolyschen Beobachtungen bei 500 Atm. zu dem Werte 0,4 führt.

Die spez. Wärme des CCl_4 fanden W. Luginin und J. Kablukow[2] zu 0,2049.

A. Bernini[3] hat die spez. Wärme des Li und des Ca bestimmt.

Temp.	Spez. Wärme des Li	Spez. Wärme des Ca
0—19,3°	0,8366	—
0—20,3°	—	0,1453
0—78°	0,9875	0,147
0—100°	1,0925	0,149
0—157°	1,3215	0,1521

Von elch. Interesse ist folgende Beobachtung Berninis. Bringt man von den Metallen K, Na, Ca und Mg je zwei gleichzeitig ins Wasser, so erzeugen sie in einem Leitungskreise einen Strom, der nach Matthiesen von dem zuerst genannten Metall zu dem später genannten fließt. Das Li soll nun überraschenderweise seine Stellung noch vor dem K finden, so daß es noch stärker elektropos. als dieses wäre. Da diese Beobachtung mit dem sonstigen Verhalten des Li im Widerspruch steht, so ist eine sorgfältige Nachprüfung wünschenswert.

Die spez. Wärme des rhombischen Silbernitrates hat Guinchant[4] zu 0,141 cal bestimmt, die des hexagonalen zu 0,149 und die des geschmolzenen zu 0,189. Die Umwandlungswärme von 1 kg rhombischem $AgNO_3$ bei 159° in hexagonales ergab sich zu 4900 cal und die Schmelzwärme bei 208° zu 17600°. Ferner stellt er noch nach einem besonderen Verfahren die Schmelzwärme von 1 kg Sn zu 14300 cal, von HgJ_2 zu 9600 cal und von $AgNO_3$ zu 17900 cal fest.

Derselbe Vf.[5] bestimmt die spez. Wärme des roten HgJ_2 zwischen 0° und 100° zu 0,0406, die des gelben zu 0,0446, die des geschmolzenen zu 0,0554. Die Umwandlungswärme von 1 kg gelbem Quecksilberjodid in die rote Form fand er zu 1530 cal und die Schmelzwärme bei 250° zu 9790 cal.

1) Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 85. 2) J. chim.-phys. **5**. 186.
3) Physik. Z. **8**. 150. 4) C. r. **145**. 320. 5) C. r. **145**. 68.

Digitized by Google

Einige Betrachtungen über die Gültigkeitsbedingungen des Gesetzes von Dulong und Petit deutet A. Wigand[1] auf Grund der Richarzschen kinetischen Theorie der festen Körper dahin, daß für jedes Element ein Temp-intervall besteht, innerhalb dessen es dem Gesetze von Dulong und Petit annähernd gehorcht. Hierzu macht P. Rohland[2] einige Bemerkungen, die aber ohne Bedeutung sind.

In einer ausführlichen Arbeit bestätigt derselbe Vf.[3] auch die Richarzsche Regel, daß bei allotropen Modifikationen die Form mit größerer Dichte die kleinere spez. Wärme besitzt. Das experimentelle Material ist in folgender Tabelle enthalten.

Substanz	Modifikation	Spez. Gew.	Spez. Wärme	Temp. zur spez. Wärme
Kohlenstoff . .	Diamant	3,518	0,1128	10,7°
„ . .	Graphit	2,25	0,1604	10,8
„ . .	Gaskohle (amorph)	1,885	0,2040	24—68
Bor	kristall.	2,535	0,2518	0—100
„	amorph	2,45	0,3066	0—100
Silicium . . .	kristall.	2,49	0,165	21
„	amorph	2,35	0,214	21
Phosphor . . .	rot	2,296	0,1829	0—51
„ . . .	farblos	1,828	0,202	13—36
Schwefel . . .	rhombisch	2,06	0,1728	0—54
„ . . .	monoklin	1,96	0,1809	0—52
„ . . .	amorph, unlösl.	1,89	0,1902	0—53
„ . . .	amorph, lösl.	1,86	0,2483	0—50
Arsen	grau	5,87	0,0822	0—100
„	schwarz	4,78	0,0861	0—100
Selen	kristall.	4,8	0,0840	22—62
„	amorph	4,3	0,1125	21—57
Tellur	kristall.	6,3	0,0483	15—100
„	amorph	6,0	0,0525	15—100
Zinn	weiß	7,30	0,0542	0—21
„	grau	5,85	0,0589	0—18

Die spez. Wärmen der chem. Elemente und das Dulong-Petitsche Gesetz bilden mehr und mehr ein wichtiges Kapitel. R. Laemmel[4] hat die Ausnahmen vom Dulong-Petitschen Gesetz durch Einführung des Prinzips der vergleichbaren Zustände zu erklären gesucht, indem er die vergleichbare Temp. τ als den Quotienten Temp. : Schmelztemp. definierte. Die Atomwärmen der festen Elemente wachsen von 2 bis 3 Kalorien bei sehr tiefen Tempp. bis

1) Physik. Z. **8**. 344; Ann. Phys. **22**. 99.
2) Ib. **8**. 512. 3) Ann. Phys. **22**. 64.
4) Ann. Phys. (4) **16**. 551 (1905); **23**. 61.

Digitized by Google

zu 9 bis 10 Kalorien bei den Schmelztempp. und sind im vergleichbaren Zustande für alle Elemente ungefähr gleich. Vf. hat die spez. Wärme in einem relativ großen Temp-bereich gemessen und findet den Verlauf der Kurve (Fig. 18) typisch für alle Elemente. Was der Wendepunkt für eine Bedeutung hat, ist noch unbekannt. Vf. stellt ferner den Satz auf, daß die „Vorwärme", welche man einem Stoffe vom Nullpunkte bis zum Schmelzpunkte zuführt, auf vergleichbare Massen und vergleichbare Tempp. bezogen, bei den versch. Elementen gleich ist. Daß die Rechnungen nicht stimmen, setzt Laemmel dem unbekannten Einfluß des Druckes auf die Rechnung. Vf. bringt noch mehrere derartige ergebnislose Spekulationen.

Lösungswärmen. — In der Thermodynamik der Lsgg. hat die differentiale Verd-wärme, d. h. der Grenzwert, dem die auf die Masseneinheit oder auf 1 g-Mol. des Lsg-mittels umgerechnete Wärmetönung sich nähert, wenn von demselben nur so geringe Mengen zugefügt werden, daß nur unendlich kleine Konz-änderungen hervorgerufen werden, eine größere Bedeutung, als ihr über ein größeres Konz-gebiet sich erstreckendes Integral, das für gewöhnlich als Verd-wärme bezeichnet und gemessen wird.

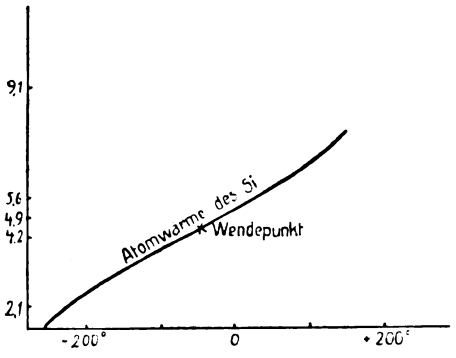


Fig. 18.

G. Rümelin[1] hat deshalb diese differentiale Lsg-wärme für eine Anzahl von Lsgg. zu messen gesucht. Er benutzt dazu das v. Steinwehrsche Doppelkalorimeter, das zweckmäßig geändert und auf eine neue einfache Weise geeicht wurde. Die vielseitige Brauchbarkeit des App. wurde durch Bestimmung der Wärmetönung der Knallgasexplosion bei konstantem Druck dargelegt, wobei sich $Q = 68150$ cal bei konstantem Druck ergab. In folgender Tabelle bedeutet x die Anzahl Moleküle Wasser pro Molekül Salz, s die spez. Wärme der Lsg., $\frac{\delta Q_{(x)}}{\delta x^2}$ die differentiale Verd-wärme und $\frac{\delta A_{(x)}}{\delta x^2}$ die differentiale Änderung der freien Energie, die aus den Dampfdruckmessungen Dietericis berechnet wurden, wenn $\frac{\delta A_{(x)}}{\delta x} = RT \cdot \ln \frac{p_0}{p}$ ist.

1) Z. physik. Chem. 58. 449.

Digitized by Google

Gel. Stoff.	x	$T-273$	s	$\frac{\delta Q_{(x)}}{\delta x}$	$\frac{\delta A_{(x)}}{\delta x}$	$\frac{\delta Q}{\delta x_1}-\frac{\delta Q}{\delta x_2}$	$\frac{\delta A}{\delta x_1}-\frac{\delta A}{\delta x_2}$
NaCl . .	20,0	14,3	0,865	− 22,4	+ 55,1	− 4,1	+ 11,2
	25,0	13.6	0,873	− 18,3	+ 43,9		
KCl . .	20,0	13,4	0,794	− 19,4	+ 53,6	− 4,3	+ 11,2
	25,0	14,4	0,838	− 15,1	+ 42,6		
NH_4Cl . .	20,0	13,0	0,833	− 5,47	+ 50,6	− 1,85	+ 10,5
	25,0	13,0	0,873	− 3,62	+ 40,1		
KNO_3 . .	24,24	13,35	0,840	− 48,5	+ 34,7	− 15,4	+ 9,2
	33,19	13,0	0,855	− 33,1	+ 25,5		
$NH_4 \cdot NO_3$.	3,30	10,65	0,664	− 220,0	+ 235,1	− 90,8	+ 109,8
	6,95	12,0	0,727	− 129,2	+ 125,3		
KBr . .	20.0	13,7	0,709	− 29,6	+ 55,4	− 7,4	+ 12,3
	25,0	11,5	0,779	− 22,2	+ 43,1		
Na_2CO_3 .	72,4	16,9	0,925	− 13,0	+ 16,7	− 4,5	+ 3,8
	94,4	15,0	0,942	− 8,5	+ 12,9		
K_2CO_3 . .	10,44	15,0	0,614	+ 106,8	+ 207,6	+ 100,3	+ 107,0
	16,69	14,1	0,653	+ 6,5	+ 100.6		
K_2SO_4 . .	100,0	14,6	0,872	− 6,6	+ 10,9	− 3,3	+ 3,3
	150,0	14,4	0,898	− 3,3	+ 7,6		
$MgSO_4$.	34,93	15,0	0,830	+ 3,8	+ 14,3	+ 3,4	+ 4,6
	52,68	16,0	0,852	+ 0,4	+ 9,7		
$CaCl_2$ . .	15,05	14,3	0,665	+ 110,0	+ 194,5	+ 65,6	+ 68,6
	20,18	14,8	0,713	+ 44,4	+ 125,9		

Bei den H_2SO_4—H_2O-Gemischen wurde ferner nachgewiesen, daß die Thomsensche Formel $\frac{\delta Q_{(x)}}{\delta x} = \frac{32\,150}{(x+1{,}789)^2}$ kal für $x > 10$ unrichtige Werte liefert. Für das Gebiet $32 > x > 10$ gibt die empirische Formel $\frac{\delta Q_{(x)}}{\delta x} = -\frac{558}{x} + \frac{28\,120}{x^2}$ die Beobachtungen gut wieder.

Die Lsg-wärme des Li_2O bei 15° wird von de Forcrand[1] durch Auflösen von 30 g Oxyd in 4 l H_2O zu 31 200 cal bestimmt. Der Temp-koeff. der Lsg-wärme ist 0,098 cal pro Grad. Verd. man diese Lsg. noch auf 36 l, so werden noch 501 cal entw.

Die Lsg-wärme des Li unter denselben Bedingungen wurde von demselben Forscher[2] zu 105 520 cal bestimmt, so daß sich die Bildungswärme des Li_2O zu 143 320 cal ergibt. Ferner wurden noch die thermochem. Gleichungen aufgestellt:
$Li_2O + H_2O = 2LiOH + 22270$ cal, $Li + O + H = LiOH + 117300$ cal, $Li_2O + O = Li_2O_2 + 9330$ cal und $Li_2 + O_2 = Li_2O_2 + 152650$ cal.

1) C. r. **144**. 1402.
2) Ib. **145**. 702.

Digitized by Google

Die Lsg-wärmen der übrigen Alkalioxyde in viel Wasser hat E. Rengade[1] gemessen: Na_2O = 56500 cal, K_2O = 75000 cal, Rb_2O = 83000 cal und Cs_2O = 80600 cal. Daraus ergeben sich die Bildungswärmen des Na_2O = 97700 cal, K_2O = 84800 cal, Rb_2O = 82400 cal und Cs_2O = 91500 cal.

Im Anschluß an die kalorimetrischen Studien von E. Bose[2] gibt A. Winkelmann[3] eine ältere Untersuchung über die Mischungswärmen von Äthylalkohol und Wasser wieder, die er im Jahre 1873 für 9 versch. Prozentgehalte (von 10 bis 90 %) bei drei versch. Tempp. angestellt hatte und die er nun mit den Boseschen Ergebnissen vergleicht. Es ergibt sich zufriedenstellende Übereinstimmung.

Auch J. J. van Laar[4] stellt sich mit einer Bemerkung ein und äußert, daß er niemals etwas über Mischungswärmen von Wasser und Alkohol geschrieben habe, daß er aber im Besitze einer Theorie über diese Erscheinungen sei, die er später mit den Boseschen Ergebnissen quantitativ vergleichen will.

Verbrennungswärmen. — Um für die Größen- und Festigkeitsverhältnisse der kalorimetrischen Bomben, die bisher rein empirisch gewählt wurden, einige Grundlagen zu haben, haben Fr. G. Benedict und Fr. P. Fletscher[5] die Verbrennungsgschw. und den Druck zu messen versucht, die in einer kalorimetrischen Bombe auftreten können. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß die Verbrennung zwar schnell, aber nicht explosionsartig verlief und daher verfolgt werden konnte. Der Druck wurde aus dem Volumen der Bombe, dem Gasdruck des Sauerstoffes und der bei der Verbrennung auftretenden Wärmetönung berechnet. Es ergab sich, daß der Druck in der Bombe bei einem Anfangsdruck von 300 Pfund pro Quadratzoll selten 700 Pfund übersteigt. Der Druck steigt mit der Menge der zu verbrennenden Substanz, ist ihr aber nicht proportional. Ferner ist der Verbrennungsdruck um so größer, je größer der Anfangsdruck in der Bombe ist. Bei Verwendung der zu verbrennenden Substanz in Pastillenform wird der Druck und die Gschw. der Verbrennung herabgesetzt, während die Ggw. indifferenten Materials nur die Verbrennungsgschw., nicht aber den maximalen Druck beeinflußt.

1) C. r. **145**. 236.
2) Z. physik. Chem. **60**. 58. Dieses Jahrb. **13**. 163 (1906).
3) Pogg. Ann. **150**. 592 (1873).
4) Z. physik. Chem. **61**. 255.
5) J. Am. Chem. Soc. **29**. 739.

Digitized by Google

Th. W. Richards, L. J. Henderson und H. L. Frevert[1] wenden ihre „adiabatische“ kalorimetrische Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärmen von Rohrzucker und Benzol an. Sie beschreiben zwar ihren App. sehr genau, kennen aber noch nicht seinen Wasserwert, so daß sie die absoluten Verbrennungswerte noch nicht angeben können. Es wurde gefunden, daß Benzol beim Verbrennen wenigstens 2,534 mal soviel Wärme erzeugt wie ein gleiches Gewicht Rohrzucker.

Die „neue Methode“ von Richards, Lawrence, Henderson und Forbes zur Elimination thermometrischer Nachwirkungen haben nicht nur schon Jäger und v. Steinwehr, sondern viel früher schon Fr. Kohlrausch und F. E. Loomis[2] benutzt.

Bei einer Untersuchung über Stellungsisomerie und Verbrennungswärme geht L. J. Henderson[3] von der Theorie aus, daß die intraatomaren Kräfte innerhalb der Molekel lediglich oder fast ausschließlich „Valenzenergien“ sind, ohne diesen Begriff aber näher zu definieren. Er nimmt dann weiter an, daß die Valenzenergie veränderlich ist, und zeigt an den Verbrennungswärmen, daß der Einfluß einer „inaktiven“ Atomgruppe auf die Rk. einer andern Atomgruppe derselben Molekel, wie er sich durch die Verbrennungswärme zu erkennen gibt, sich in regelmäßiger Weise mit den relativen Stellungen der beiden Gruppen verändert. Der Einfluß einer Gruppe auf die Verbrennungswärme ist in α-Stellung am größten, während sie in genügender Entfernung von der reagierenden Gruppe überhaupt keinen Einfluß mehr zeigt. Die Natur dieser Veränderung läßt sich durch Kurven veranschaulichen. Es wird weiter gezeigt, daß gemäß dieser Schlußfolgerung und in Übereinstimmung mit älteren Anschauungen die Valenzenergien zweier Bindungen zwischen gleichen Atomen unter gleichen Bedingungen gleich sind, bei unterschiedlichen Bedingungen aber versch. Zum Schluß weist der Vf. auf die Wichtigkeit solcher Betrachtungen für das Verständnis der Rk-beeinflussungen durch substituierte Gruppen hin.

Zu seinen im vorigen Jahre[4] erwähnten Arbeiten über die Verbrennungswärmen von Aminen bringt P. Lemoult in einer größeren Zusammenfassung[5] noch einige Nachträge und Ergänzungen.

---

1) Z. physik. Chem. **59**. 532.
2) Ib. **58**. 631.
3) Ib. **60**. 413.
4) Dieses Jahrb. **13**. 167 (1906).
5) Ann. Chim. Phys. (8) **10**. 395.

Digitized by Google

Substanz	Verbrennungswärme bei konst. Vol. cal	Verbrennungswärme bei konst. Druck cal	Bildungswärme cal
φ-Cumidin	1269,7	1271,2	+ 26,0
Benzylamin	969	970	+ 0,6
Camphylamin	1536,9	1539,2	+ 59,3
Trimethylamin	579,8	580,8	+ 12,6

Die Verbrennungswärmen einiger N-haltiger, physiologisch wichtiger Stoffe haben M. Berthelot und Ph. Landrieu[1] bestimmt. 1 g Hämatin, bei 115° getrocknet, ergab bei konstantem Volumen 5231 cal, bei konstantem Druck 5236 cal. Die Bildungswärme ist 1691 cal. Beim Bilirubin sind die entsprechenden Zahlen 6787, 6793 und 1505 cal, beim Pferdehämaglobin, über H_2SO_4 getrocknet, 5822, 5826 cal, bei 115° getrocknet 5889 cal, die Bildungswärme 1091 cal.

Für einige Atropin- und Cocainderivate hat H. Gaudechon[2] die entsprechenden Zahlen ermittelt.

Substanz	Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol. cal	Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck cal	Bildungswärme cal
Atropin	2251,31	2253,51	143,26
Tropin	1173,6	1195 24	76,74
Ecgonin	1194,3	1195.3	170,96
Benzoylecgonin	1973.9	1974,93	189,58
Cocain	2147,0	2148,73	179,09

Die Verbrennungswärme des SiC zu den entsprechenden Dioxyden fand W. G. Mixter[3] bei 20° unter konstantem Druck zu 283000 cal, die Bildungswärme von SiO_2 aus kristallisiertem Si zu 191000 cal, die Bildungswärme des Na_4SiO_4 durch Verbrennung von Si im Überschuß von Na_2O_2 zu 84000 cal, die Bildungswärme des SiC aus kristallisiertem Si und amorphem C zu 2000 cal.

Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Moleküls PH_3 zu Pyrophosphat frei wird, bestimmt P. Lemoult[4] zu 310 cal bei konstantem Volumen und zu 311,2 cal bei konstantem Druck. Die Bildungswärme der Rk. $P_{weiß} + H_{3(Gas)} = PH_{3(Gas)}$ ergab sich zu — 5,8 cal.

1) C. r. **144**. 456.
2) Bull. Soc. chim. (4) **1**. 682.
3) Am. Journ. Science, Sillim. (4) **24**. 130.
4) C. r. **145**. 374.

Digitized by Google

Reaktionswärmen. — Die Bildungswärme des Phosphorstickstoffs P_3N_5 wurde von A. Stock und Fr. Wrede[1] als Differenz der Verbrennungswärmen des freien Phosphors und des Phosphorstickstoffs in der kalorimetrischen Bombe unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bestimmt. Für farblosen Phosphor ergab sich die Bildungswärme von $2P_3N_5$ zu 1112,4 — 949,4 = 163,0 cal, für roten Phosphor zu 1090,2 — 949,4 = 140,8 cal. Der Phosphorstickstoff ist demnach eine exothermische Verb., was auch mit seinem sonstigen Verhalten im Einklang steht.

Franz Fischer hat seine Untersuchungen über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd in Gemeinschaft mit H. Marx[2] fortgesetzt. Mit zunehmender Temp. des angeblasenen Nernststiftes wächst unter sonst gleichen Umständen die Ozonkonz. in der Luft, wie es die Thermodynamik für endotherme Verbb. verlangt. Den gleichen Einfluß hat die Stifttemp. auf die Ausbeute an H_2O_2 bei Verwendung wasserdampfhaltiger Luft, so daß also nunmehr auch für O_3 und H_2O_2 festgestellt ist, was man vom NO schon weiß, nämlich die Konz-zunahme mit wachsender Temp. Die Form der Anblaseöffnung ist von maßgebendem Einfluß auf die Ausbeuten. Am günstigsten wirkt ein Doppelspalt, von dem aus beiden Seiten des Stiftes entlang angeblasen wird. Die höchste erreichte O_3-Konz. betrug beim Anblasen der Stifte mit Luft 0,03 Gewichtsproz. und 0,13 Gewichtsproz. in Sauerstoff. Der Einfluß der Temp. der aufgeblasenen Luft ist bis 60° geringfügig, geht dann aber bis auf 80 % des Wertes zurück, den man mit Luft von 5° erhält. Bei Verwendung von 96proz. O_2 sind diese Erscheinungen dieselben wie in Luft. Wasserdampfgehalt des Sauerstoffes drückt die O_3-Ausbeute enorm herunter: es entsteht H_2O_2. Das Maximum der O_3-Ausbeute wird bei Verwendung von O_2 schon bei geringeren Ausströmungsgschww. erzielt, als in Luft. Der Ozonisierungsgrad hochprozentigen Sauerstoffes ist bei niedrigen Windgschww. ähnlich dem des durch N_2 verd. O_2 der Luft. Bei hohen Windgschww. ist er geringer als bei Luftsauerstoff.

In einer dritten Abhandlung[3] beschäftigen sich dieselben Vff. mit der Einwirkung von flüssigem Sauerstoff auf den glühenden Nernststift. Dabei wurde eine Ozon-Sauerstofflsg. erhalten, deren Konz. mit der Versuchsdauer, wenn auch immer langsamer, anstieg. Die höchste Konz. betrug 3,91 Gewichtsproz. Ozon im flüssigen Sauer-

1) Berl. Ber. **40**. 2923.
2) Ib. **40**. 443.
3) Ib. **40**. 1111.

Digitized by Google

stoff. Ein Gleichgewicht $O_3 \rightleftarrows O_2$ liegt jedoch nicht vor. Beim Anblasen von glühenden Nernststiften mit höher ozonisierter Luft wird der Ozonisierungsgrad herabgesetzt. Hieraus geht hervor, daß nur ein kleiner Teil der aufgeblasenen Luft mit dem Stift in Berührung bezw. auf hohe Temp. kommt; andernfalls müßte man die gleiche Ozonisierung erhalten, ob man nun den Stift mit gewöhnlicher oder mit ozonisierter Luft anbläst, vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht bei 2000° sich momentan einstellt.

Die teilweise Ozonisierung des Luftsauerstoffes durch die stille elektrische Entladung ist von einer teilweisen Oxydation des Luftstickstoffes begleitet. Wie E. Warburg und G. Leithäuser[1] gefunden haben, bildet sich hierbei in trockner atmosphärischer Luft zuerst N_2O_5. Durch die Rk. zwischen N_2O_5 und O_3 entsteht ein durch sein Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet charakterisierter gasförmiger Stoff in sehr geringen Mengen, dem Hautefeuille und Chappius ohne genügende Begründung die Formel N_2O_6 zugeschrieben haben.

W. Luginin und J. Kablukow[2] haben die Wärmetönung gemessen, die bei der Addition von Br an ungesättigte, in CCl_4 gelöste org. Verbb. auftritt. Die endgültigen Bestimmungen ergaben folgende Werte.

Trimethyläthylen	27226 cal	Carven	27812 cal
Allylalkohol	28456 „	Limonen	28751 „
Allylacetat	27598 „	Zimtalkohol	24040 „
Allylbromid	27296 „	Oleinsäure	28719 „
Allylchlorid	27264 „	Elaidinsäure	21968 „
l-Pinen	35779 „	Erucasäure	39577 „
d-Pinen	35759 „		

Die magnesiumorg. Verbb. vom Typus $R \cdot MgJ$, die bei der Grignardschen Rk. eine Rolle spielen, vereinigen sich nicht nur mit Äthern, sondern nach W. Tschelinzeff[3] auch mit Aminen. Die hierbei auftretenden Wärmemengen hat Tschelinzeff gemessen. Die Vereinigung von $C_3H_7 \cdot MgJ$ mit $(C_2H_5)_3N$ liefert 11,70 cal, mit $(C_3H_7)_3N$ 10,32 cal, mit $(C_5H_{11})_3N$ 9,00 cal, mit $C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_2$ 3,81 cal und mit $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ 0,78 cal. Diese Wärmetönung scheint der Wärmeentw. bei der Bildung der entsprechenden Oxoniumverbb. parallel zu gehen, wie eine Tabelle zeigt.

Die Wärmemenge, welche beim Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Natrium frei wird, wird bedauerlicherweise von einigen fran-

1) Ann Phys. (4) **23**. 209. 2) J. chim.-phys. **5**. 186.
3) Berl. Ber. **40**. 1487.

Digitized by Google

zösischen Forschern als „Azidität“ der Säure bezeichnet. E. Baud und A. Astruc[1] bestimmen diese Zahlen, aus denen sich ja bekanntlich noch keine weiteren Schlüsse ziehen lassen, für Arsen-, Phosphor-, Kakodyl- und Methylarsinsäure. Eine Wiedergabe erübrigt sich.

H. Gaudechon[2] sucht die thermochem. Verhältnisse der Ammoniummercuribase $(NHg_2)_2O$ und ihrer Hydrate zu bestimmen. Die Bildungswärme der freien festen Base wurde zu — 75500 cal ermittelt.

J. C. Thomlinson hat seine thermochem. Rechnungen[3] fortgesetzt und auf Stickstoff[4], Schwefel[5] und Phosphor[6] ausgedehnt. Eine nähere Berichterstattung ist überflüssig.

Entzündungstemperaturen und Explosionen. — Infolge versch. Einwände hat J. R. Hill[7] die Entzündungstemp. des Schwefels in Luft unter Atmosphärendruck in einem besonderen App. noch einmal bestimmt und zu 255° gefunden, während sich früher 248° ergeben hatte.

Die Bestimmung des Explosionsbereiches von Äther-Luftgemischen hat J. Meunier[8] unternommen und gefunden, daß die untere Grenze der Entzündung bei 45 bis 90 mg Äther im Liter Luft, die obere Grenze bei 200 mg Äther liegt. Die untere Entzündungsgrenze ist schon früher von O. Boudouard und H. Le Chatelier[9] in genauerer Weise zu 60 mg bestimmt worden. Die Explosionsgrenzen versch. Gase mit Luft hat ferner N. Teclu[10] bei normalem Drucke festgelegt.

Gasart	Untere Explosionsgrenze in Prozz. des brennbaren Gases	Obere Explosionsgrenze in Prozz. des brennbaren Gases
H_2-Luft	9,73—9,96	62,75—63,58
Leuchtgas-Luft . . .	4,36—4,82	23,35—23,63
CH_4-Luft	3,20—3,67	7,46— 7,88
C_2H_2-Luft	1,53—1,77	57,95—58,65.

Demnach ist das Acetylen am explosionempfindlichsten.

Die Bestimmung der Entzündungstempp. von Gasgemischen ist schon sehr häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen, hat aber zu sehr abweichenden Ergebnissen geführt, da undefinierbare Ver-

1) C. r. **144**. 1345; **145**. 322.
2) Ib. **144**. 1419.
3) Dieses Jahrb. **13**. 165 (1906).
4) Chem. N. **95**. 50.
5) Ib. **94**. 152.
6) Chem. N.. **95**. 145.
7) Chem. N. **95**. 169.
8) C. r. **144**. 796.
9) Ib. **144**. 910.
10) J. pr. Chem. **75**. 212.

Digitized by Google

suchsbedingungen, wie z. B. die katalytische Kraft der Gefäßwände, einen großen Einfluß auf die Rkk. ausüben. Eine neue Methode hat nun K. G. Falk[1] auf Anregung von W. Nernst benutzt, der die Entzündungstemp. eines Gasgemisches gleich der Temp. setzt, bei welcher das längere Zeit sich selbst überlassene Gasgemisch sich von selbst entzündet. Dabei ist von der katalytischen Kraft der Gefäßwände abgesehen. Die zur Entzündung des Gasgemisches erforderliche Hitze wird durch adiabatische Kompression des Gases selbst erzeugt, indem das Gas in einen Stahlzylinder übergeführt und der Kompression durch einen Kolben unterworfen wurde, der durch ein herabfallendes Gewicht von der Höhe h_1 auf die Höhe h_2 gebracht wurde, bei der dann die Explosion erfolgte. Ist die absolute Anfangstemp. des Gemisches T_1, so ergibt sich die Entzündungstemp. T_2 aus der Gleichung $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{k-1}$, und der Druck des Gasgemisches p_2 bei der Entzündungstemp. aus dem Anfangsdrucke zu $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{k}$, wo $k = \frac{c_p}{c_v}$ ist.

Es ergab sich nun, daß die Entzündungstemp. der H_2-O_2-Mischungen von der Zus. abhängt und ein Minimum bei dem Gemische $H_2 + O_2$ bei 787° abs. erreicht. Dieses Minimum der Temp. entspricht einem Maximum der Affinität, und es ergibt sich so, daß das erste Produkt bei der Rk. zwischen H_2 und O_2 Wasserstoffsuperoxyd ist. Ganz entsprechend zeigte sich bei Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen ein Minimum der Entzündungstemp. bei der Zus. $2\,CO + O_2$ bei 874° abs., so daß also die Kohlenmonoxydverbrennung dimol. verläuft.

Fügt man den H_2-O_2- oder $CO-O_2$-Gemischen noch ein indifferentes Gas hinzu, so wird die Entzündungstemp. erhöht, und zwar im ersten Falle nach der empirischen Gleichung $T = T_c + 30\,n$, wo T_c die Entzündungstemp. des nichtverd. Gases und

$$n = \frac{\text{Vol. des } N_2}{\text{Vol. des in kleinerer Menge vorhandenen } H_2 \text{ oder } O_2}$$

ist. Bei den $CO-O_2-N_2$-Gemischen ist $T = T_c + 80\,n'$, wo

$$n' = \frac{\text{Vol. des } N_2}{\text{Vol. des CO}} \text{ ist.}$$

Falk versucht dann den Temp-quotienten der Rkk. zu berechnen, indem er davon ausgeht, daß in einem verd. Gasgemische die Rkgschw. geringer ist und daß eine höhere Temp. erforderlich ist, um die nötige Gschw. zu erreichen und die Entzündung herbeizuführen.

1) Ann. Phys. (4) **24**. 450.

Digitized by Google

Bei 800° ist der Temp-quotient der Rk. $H_2 + O_2$ gleich 1,31, und er verringert sich dann bis zu 1,13 bei ca. 900°; für $CO + O_2$ berechnet er sich bei 900° zu 1,24 und zu 1,14 bei ca. 1000°.

Zum Schluß zeigt Falk, daß die Rk. zwischen H_2 und O_2 bei Ggw. eines H_2-Überschusses, und zwischen CO und O_2 in Ggw. eines CO-Überschusses nicht den gewöhnlichen Gesetzen der chem. Kinetik unterworfen ist, indem die überschüssigen Gasmengen eine katalytische Wirkung auszuüben vermögen.

Bei ihren Versuchen über die Explosion von reinem Knallgas haben H. B. Dixon und L. Bradshaw[1] den Einfluß von Wasserdampf auf die Knallgasvereinigung mit Hilfe von äußerst kurzen photographischen Momentaufnahmen auf einem rotierenden Film untersucht. Indessen konnte ein Einfluß nicht festgestellt werden, nachdem einmal die Flamme durch einen Funken ausgelöst worden war. Jedoch wurde noch eine eigentümliche Erscheinung aufgefunden.[2] Wenn in besonders geformten Röhren die Knallgasrk. an dem einen Ende durch einen elektrischen Funken eingeleitet worden war und nach dem andern Ende hin fortschritt, trat an diesem Ende eine spontane Entzündung ein, die sich nach dem offenen Ende der Röhre hin fortpflanzte. L. Bradshaw schreibt diese Entzündung der Wirkung einer Kompressionswelle zu, deren Gschw. ungefähr der einer Schallwelle entspricht.

Leidenfrostsches Phänomen. — Drückt man eine polierte Gipsplatte fest auf eine Messingplatte, so haftet dieselbe durch Reibung in der Kälte sehr fest. Erhitzt man aber die Metallplatte, so wird die Gipsplatte leicht beweglich. G. Lippmann[3] sieht in dieser Erscheinung ein Analogon zum Leidenfrostschen Phänomen, indem eine aus dem Calciumsulfathydrat stammende Wasserdampfschicht die Reibung vermindert.

VI. Photochemie.

Die photochemischen Vorgänge lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Bei der ersten Gruppe wirkt das Licht katalytisch beschleunigend oder verzögernd, ohne das endgültige Gleichgewicht zu

1) Z. physik. Chem. **61.** 373.
2) Ib. **61.** 376.
3) C. r. **145.** 217.

Digitized by Google

verschieben. Bei der zweiten Gruppe wirkt das Licht den chem. Kräften entgegen, wird so in chemische Energie verwandelt und kann z. B. als Wärme wieder gewonnen werden. Ein Beispiel zur ersten Gruppe hat Fr. Weigert[1] untersucht, indem er das Phosgengleichgewicht dem Einflusse der Bestrahlung unterwarf. Es zeigte sich, daß das Gleichgewicht $COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$ bei 480°, 500° und 510° durch Bestrahlung mit elektrischen Bogenlampen, mit Quarz- und Uviol-Hg-Lampen nicht verschoben wird. Indessen wird die Einstellungsgschw. des Gleichgewichtes sehr deutlich beeinflußt, und zwar konnte ein merkbar beschleunigender Einfluß des Lichtes auf beide Einzelrkk. festgestellt werden. Das Licht wirkt also in diesem Falle rein katalytisch.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse stellt Weigert[2] eine neue Hypothese auf. Er nimmt an, daß durch die Bestrahlung im Chlor einzelne Molekülkomplexe entstehen, welche als „Rk-kerne" wirken. Auf diese können, da sie gegenüber der ganzen Gasmasse nur in geringer Zahl vorhanden sind, die Betrachtungen für isolierte Massenteilchen Anwendung finden. An diesen Rk-kernen kann die Rk. bis zu einem durch die Temp. allein bedingten Gleichgewichtszustand mit so großer Gschw. stattfinden, daß der Fortgang der Rk. nur durch die Diffusion der noch unverbrauchten Stoffe, welche im Vergleich zu der Rk-gschw. ein langsam verlaufender Vorgang ist, zu den Rk-kernen hin geregelt wird. Zum Beweis für die Anwesenheit von isolierten Kernen, welche auch als Kondensationskerne wirken können, wurde das Dampfstrahlphänomen im bestrahlten Chlor untersucht und festgestellt, daß bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, mit sichtbarem violettem und blauem Lichte in den meisten Fällen Nebelbildung auftritt. Eine Folgerung dieser Hypothese ist, daß auch andere Rkk. als der eigentliche lichtempfindliche Vorgang an den Rk-kernen katalysiert werden müssen. Es konnte nachgewiesen werden, daß einige nicht lichtempfindliche Gasrkk. bei Ggw. von bestrahltem Chlor oder Brom sensibilisiert werden. Solche sensibilisierten Gasrkk. sind die Wasserbildung, die SO_3-Bildung, die $COCl_2$-Diss., die O_3-Zers., der Deaconsche Chlorprozeß und die NH_3-Bildung aus den Elementen. Weigert erörtert dann die Möglichkeit, die für gasförmige Systeme geprüfte Rk-kernhypothese auf flüssige und feste Systeme zu übertragen. Mit der verallgemeinerten Annahme, daß photochem. Rkk., bei denen das Licht keine Arbeit leistet, als Rkk. aufgefaßt werden können, welche durch einen heterogenen Ka-

1) Ann. Phys. (4) **24**. 55.
2) Ib. (4) **24**. 243.

Digitized by Google

talysator katalysiert werden, stehen der monomol. Rk-verlauf aller bisher untersuchten photochem. Rkk., sowie der kleine Temp-koeff. derselben, welcher in der Größenordnung mit dem Temp-koeff. der Diffusion übereinstimmt, in gutem Einklang. Als eine weitere Folgerung der Hypothese ist die Definition zu betrachten, daß in den Fällen, in denen eine von selbst verlaufende Rk. durch das Licht beeinflußt wird, nicht die Rk. selbst lichtempfindlich ist, sondern daß ein Rk-teilnehmer oder irgend ein unbeteiligter, gleichzeitig anwesender Stoff die Fähigkeit hat, Licht unter Bildung von Rk-kernen zu absorbieren. Die Tatsache, daß die Aktivität des Chlors und anderer lichtempfindlicher Stoffe nicht sofort nach der Bestrahlung aufhört, sondern noch einige Zeit andauert, spricht schließlich auch für die Entstehung diskreter Massenteilchen durch die Bestrahlung. Die hier versuchsweise angenommene Theorie stellt die chem. Wirkungen der stillen elektrischen Entladung und der versch. Strahlenarten, bei denen die Existenz isolierter Teilchen eine bewiesene Tatsache ist, welchen man nur die Eigenschaften von Rk-kernen zuzulegen braucht, direkt an die Seite der chem. Wirkungen des Lichtes.

Auch E. Warburg[1] teilt die photochem. Rkk. in zwei Gruppen ein, die den von Weigert erwähnten entsprechen. In der ersten Gruppe findet eine Abnahme, in der zweiten eine Zunahme der freien Energie statt. Vf. sucht auf diese Rkk. zweiter Art den zweiten Hauptsatz anzuwenden.

Daß es übrigens auch Lichtrkk. mit großem Temp-einfluß gibt, hat Trautz[2] gezeigt, der Na_2S-Lsgg. mit O_2 so energisch schüttelte, daß die Oxydationsgschw. von der Schüttelgschw. unabhängig war. Diese Oxydation wird bei 15° durch rotes Licht beschleunigt, bei 25° aber durch dasselbe Licht verzögert. Man kann also bei konstanter Wellenlänge durch geringe Veränderung der Temp. die Umkehrung der Lichtwirkung herbeiführen.

Eigentümlich vermag das Licht auf SO_2 zu wirken, indem sich Schwefeltrioxyd entweder nach der Gleichung $3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$ oder in Ggw. von Sauerstoff nach $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ zu bilden vermag. A. Coehn[3] zeigte, daß es bei beiden Rkk. erforderlich ist, die Gase nicht über einen bestimmten Grad hinaus, z. B. mit P_2O_5, zu trocknen. Während sich nun $2\,SO_2 + O_2$ bei Anwendung geeigneter Katalysatoren fast vollständig zu SO_3 vereinigen, gelang es bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte nur bis 65 % in Quarzröhren und

1) Verh. Deutsch. Phys. Ges. **9**. 753.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 551.
3) Ib. **13**. 545.

Digitized by Google

bis 14 % in Uviolglasröhren. Daß hier ein vom Lichte beeinflußtes Gleichgewicht vorlag, zeigte die Zerlegung von SO_3, die in Quarz bis 35 % vor sich ging. Das Gleichgewicht hängt von der Lichtstärke ab. Bei einem Stromverbrauch von 9 Amp. war

$$K = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = 3{,}2 \cdot 10^{-6},$$

bei 6 Amp. gleich $1{,}4 \cdot 10^{-6}$, es muß sich also bei größerer Lichtstärke weniger SO_3 aus SO_2 und O_2 bilden als bei geringerer. Dies erklärt sich dadurch, daß das Licht hier zwei versch. Funktionen ausübt. Einerseits beschleunigt es die Vereinigung von SO_2 und O_2 katalytisch. Diese Rk. geht indessen wie durch andere Katalysatoren nicht zu Ende. Vielmehr wird das SO_3 durch das Licht unter Arbeitsleistung wieder zerlegt, und diese Zerlegung muß im Gleichgewichte im stärkeren Lichte weiter vorgeschritten sein als im schwächeren.

In einer ausgedehnten und an polemischen Ausfällen gegen andere Forscher reichen Arbeit über die chem. Statik und Dynamik von reversiblen und irreversiblen Systemen unter dem Einflusse des Lichtes hat Meyer Wilderman[1] galvanische, durch Lichtwirkung erzeugte Ketten untersucht. Becquerel und später Minchin hatten zwei Metallplatten in eine Lsg. getaucht und beim Belichten der einen Platte einen elektrischen Strom erhalten, der aber bald in der einen, bald in der anderen Richtung verlief. Sie hatten diese unregelmäßigen Erscheinungen als Oberflächenphänomene betrachtet. Meyer Wilderman zeigt aber, daß unter der Einwirkung des Lichtes inkonstante galvanische Ketten entstehen, die mit Polarisation behaftet sind. Die EMK dieser Lichtketten setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der eine Teil beruht auf der Erwärmung der einen Platte durch das Licht und ist eine thermoelektrische Kraft, da das Potential der einen Platte durch Temp-erhöhung wächst. Der andere Teil der EMK ist eine auf der Lichtwirkung bei konstanter Temp. beruhende EMK, da das chem. Potential der belichteten Platte unter dem Einflusse des Lichtes größer wird. Die Thermokraft betrug trotz vielfacher angewandter Vorsichtsmaßregeln immer noch 1 bis 6 % der gesamten EMK. Diese Ergebnisse wurden an zwei Ag-Platten erhalten, die in 0,1 n $AgNO_3$-Lsg. tauchten. Ähnliche Resultate wurden für die Systeme Ag, bedeckt mit AgBr, in NaBr-Lsg., Ag-AgCl in NaCl-Lsg., Ag-AgJ in KJ-Lsg., bei Belichtung mit konstantem Lichtbogen und dem noch konstanteren Acetylenlicht erhalten. Vf.

1) Z. physik. Chem. **59**. 553, 703; **60**. 70.

Digitized by Google

nimmt weiter an, daß die Einwirkung des Lichtes in einer lichtgalvanischen Kombination nicht nur an der belichteten, sondern auch an der dunkel gehaltenen Platte stattfindet. Die Art des Vorganges zwischen beiden Platten hängt von der Zus. des Systems ab und ist bei geschlossener Kette nicht notwendig dieselbe wie bei offener. Da unter der Einwirkung des Lichtes, der Wärme oder des Druckes das chem. Potential einer Substanz geändert wird, so müssen auch durch Licht erzeugte, sowie thermogalvanische und durch Druck erzeugte galvanische Ketten auftreten, wenn zwei Platten Licht von versch. Intensität, versch. Tempp. oder versch. Drucken ausgesetzt werden. Damit glaubt Meyer Wilderman eine Analogie zwischen der Wirkung des Lichtes und der Wärme festgestellt zu haben. „Jede Art von Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen der Materie bei konstantem Vol. wird durch Belichtung in solcher Richtung verschoben, daß die Lichtabsorption zunimmt."

Die auf der Wirkung des Lichtes beruhenden Ketten unterscheiden sich von den gewöhnlichen, konstanten, reversiblen Ketten in folgender Weise: Die Kette ist nur so lange eine galvanische Kombination, als sie dem Lichte ausgesetzt ist und die chem. Potentiale an den beiden Elektroden durch das Licht auf versch. Werten gehalten werden, während eine gewöhnliche galvanische Kette eine permanente galvanische Kombination darstellt, die von den permanenten Unterschieden des chem. Potentials an den beiden Elektroden abhängt. Bevor die konstante maximale EMK erreicht ist, tritt eine Induktionsperiode auf, und nach Entfernung des Lichtes eine Deduktionsperiode. Die unter dem Einflusse des Stromes vor sich gehenden Rkk. sind immer von den Induktions- und Deduktionserscheinungen begleitet, auch wenn das Maximum der EMK erreicht ist. Die „Empfindlichkeit" der Elektroden gegen Licht bleibt nicht immer dieselbe. Die EMK einer solchen Kombination und der Wert des Lsg-druckes und des chem. Potentials sind Funktionen der Intensität und der Zus. des Lichtes und der unter versch. physik. Bedingungen durch die Elektroden absorbierten Lichtmengen usw.

Der Vf. beschreibt dann ausführlich die Versuche, die er mit konstanten, in bezug auf das Kation reversiblen Ketten angestellt hat, und bei denen es sich zeigte, daß bei konstanter Temp. die durch das Licht hervorgerufene EMK der Lichtintensität direkt proportional ist. Bei der Kombination Ag in $AgNO_3$ war die EMK von der Silbernitratkonz. unabhängig. Die EMK von Ketten, die in bezug auf das Anion reversibel waren, erwies sich von dem Kation der Lsg. unabhängig, desgleichen von der Konz. der Lsg. Ausführliche

Digitized by Google

Versuche wurden mit der Kombination Cu-CuO in $^1/_{40}$ norm. Natronlauge angestellt, die sich vielleicht zu einem Aktinometer eignet.

Die bekannte störende Erscheinung, daß Jodwasserstoff durch Sauerstoff unter Jodabsch. oxydiert wird, ist von Joh. Plotnikow[1] photokinetisch im Dunkeln und im Lichte untersucht worden. Bei der Verfolgung des Rk-verlaufes im Dunkeln ergab sich, daß bei großem Überschusse von JH, das aus KJ durch HCl freigemacht worden war, im Verhältnis zum Sauerstoff die Abnahme der Sauerstoffkonz. mit der Zeit nach der ersten Ordnung erfolgt. Die Gschw. der Sauerstoffabnahme ist proportional der $^2/_3$-Potenz der KJ- und der $^4/_3$-Potenz der HCl-Konz., so daß für die Gschw. der Dunkelrk. folgende empirische Gleichung gilt: $-\frac{d[O_2]}{dt} = K_d[O_2]\cdot[KJ]^{2/3}\cdot[HCl]^{4/3}$. Der Temp-quotient für 10° wurde zu 2,86 gefunden. $Mn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ üben keine katalytischen Wirkungen aus. $Cu^{\cdot\cdot}$ beschleunigt mäßig. $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$ beschleunigen mit allmählicher Abnahme der katalytischen Wirkung. Salpetrige Säure wirkt außerordentlich stark auf die Rk. ein. Noch in der Konz. 0,00000006 HNO_2 pro Liter wirkt sie beschleunigend. Jedoch nimmt die katalytische Wirkung infolge der Zers. der Säure sehr schnell ab. Die Untersuchung der Jodwasserstoffoxydation im Lichte erfolgte im „Lichtthermostaten“ unter Benutzung einer Uviollampe, wodurch die Rk. bei konstanter Temp. und bei monochromatischem Lichte verfolgt werden konnte. Bei großem Überschuß von KJ und HCl erfolgt die Sauerstoffabnahme wie im Dunkeln nach der ersten Ordnung ohne „Induktionsstadium“ und ohne Nachwirkung. Besonders wirksam erwiesen sich hierbei die blauen Strahlen, während die violetten wenig oder gar nicht wirkten. Versuche mit Lichtfiltern von KJ-, HCl- und von O_2-Lsgg. sowie von dem Rk-gemenge zeigten, daß diese Stoffe und Gemenge ohne Einfluß auf die Rk. sind. Es liegt demnach der Fall vor, daß eine sehr geringe, nicht wahrnehmbare Absorption mit einer starken chem. Wirkung verbunden ist. Die Konst. der Rk-gschw. ändert sich proportional der ersten Potenz der Lichtintensität. Die Rk-gleichung für die Sauerstoffabnahme hat im Lichte bei $\lambda = 436$ die Form $-\frac{d[O_2]}{dt} = K_\lambda\cdot[O_2]\cdot[KJ]^{2/3}\cdot[HCl]^{4/3}$. Im Lichte ist also die Ordnung nur in bezug auf die Chlorwasserstoffkonz. eine andere als im Dunkeln. Der Temp-quotient im Lichte war 1,4. Zusatz von Uranin, Urannitrat, Eosin, Stärke ergaben eine Verminderung der Oxydations-

1) Z. physik. Chem. 58. 214.

Digitized by Google

gschw. $CuSO_4$, das im Dunkeln beschleunigt, wirkt im Lichte merkwürdigerweise verzögernd. Chininsulfat, Äsculin, Chloroform wirken beschleunigend.

A. Jodlbauer[1] hat seine Versuche über die Bedeutung der Sauerstoffanwesenheit bei der photochem. Rk. im Ederschen Gemisch und in Eisenoxydlsgg. fortgesetzt und kommt zu folgenden Ergebnissen. Bei Abwesenheit von O_2 ist die Zers. der Ederschen Lsg. im Lichte um das ca. 80fache vermehrt gegenüber einer mit O_2 gesättigten Lsg. Dabei ist der photochem. Vorgang stets derselbe, indem in beiden Fällen Hg_2Cl_2, CO_2 und NH_4Cl in denselben Verhältnissen entsteht. Auch die Zerlegung des Ferrioxalats durch Licht ist in Abwesenheit von O_2 stärker. Indessen scheint hier die Rk. etwas anders als in Ggw. von O_2 zu verlaufen. Vielleicht bildet sich in letzterem Falle neben Ferrooxalat ein in Wasser lsl. Zwischenprodukt. Ähnlich wie oxalsaures Eisen verhält sich auch weinsaures, das aber im Gegensatz zum Ederschen Gemisch und zum Ferrioxalat bei Abwesenheit von O_2 weniger CO_2 abspaltet. Daß die Absch. des Niederschlages entgegengesetzt der CO_2-Bildung verläuft, hängt ebenfalls mit der Bildung eines in Lsg. bleibenden Zwischenproduktes zusammen, und zwar eines Oxydationsproduktes, was aus dem Verbrauch von O_2 während der Belichtung hervorgeht. Während die Edersche Lsg. sich durch eine Reihe fluoreszierender Stoffe sensibilisieren läßt, gelingt dies bei oxalsaurem und weinsaurem Eisen nicht. Es hängt dies vielleicht damit zusammen, daß die fluoreszierenden Stoffe, den letzteren Lsgg. zugesetzt, ihre Fluoreszenz verlieren. Der Einfluß des mehr oder minder in den Lsgg. vorhandenen absorbierten Sauerstoffes dürfte der Grund für die Differenzen photometrischer Messungen mittels des Ederschen Gemisches sein.

Die Zerlegung von Ferrioxalat und -tartrat ist im Dunkeln äußerst gering, praktisch gleich Null.

P. Lasareff[2] hat Kollodiumhäutchen mit Cyanin, Lepidincyanin, Pinacyanol, Pinaverdol, Chinaldincyanin und Pinachrom gefärbt und längere Zeit dem Spektrum einer Nernstlampe ausgesetzt. Er kam zu dem Ergebnis, daß in einem Absorptionsstreifen die zersetzte Farbstoffmenge der absorbierten Energiemenge direkt proportional und von der Wellenlänge der auffallenden Strahlen unabhängig ist. Ferner dient nur ein geringer Bruchteil der absorbierten Strahlung als Energie für die photochem. Umsetzungen, der größte Teil dient zur Erwärmung.

---

1) Z. physik. Chem. **59**. 513. 2) Ann. Phys. (4) **24**. 661.

Digitized by Google

Den Einfluß von Neutralsalzen auf die Entfärbungsgschw. von Farbstofflsgg. haben G. Bargellini und A. Mieli[1] studiert, ohne jedoch zu einem wesentlichen Ergebnis zu kommen.

In ihrer XI. Mitteilung über chem. Lichtwirkungen haben G. Ciamician und P. Silber[2] die Hydrolyse einiger Ketone durch Sonnenlicht festgestellt. Analog wie Aceton in Essigsäure und Methan zerfällt, hydrolysiert Methyl-Äthylketon in Essigsäure und Äthan, Lävulinsäure in Methylalkohol, Ameisensäure und Propionsäure, und Menthon in Decylsäure unter Ringöffnung.

R. Ciusa[3] hat die Umlagerungen von Anti- in Synaldoxime und umgekehrt unter dem Einflusse des Lichtes qualitativ verfolgt. Er untersuchte das m-Nitroanisaldoxim, p-Chlorbenzaldoxim u. a. Es scheint, als wenn die Ggw. einer neg. Gruppe zur Umlagerung erforderlich ist, da das Benzol- und Piperonalantialdoxim durch Licht nicht umgelagert werden.

Die Umwandlung des in CS_2 gelösten Schwefels in die amorphe unlsl. Form wird nach G. A. Rankin[4] nur durch violette und ultraviolette Strahlen bewirkt. Die Betrachtungen des Vf. über das Gleichgewicht rhomb. S $\rightleftarrows$ amorpher S sind nicht ganz zutreffend, da es sich stets um gelösten S handelt, unabhängig von der festen Modifikation. Im Dunkeln soll der amorphe S stabil, im Lichte der rhombische bezw. gelöste S stabil sein. Die Versuche sind qualitativer Art und lassen noch keine sicheren Schlüsse auf die Photochemie des S zu.

D. L. Chapman, S. Chadwick und J. E. Ramsbottom[5] haben versch. Gase der Wirkung des ultravioletten Lichtes ausgesetzt, indem sie die Gase in einer Quarzröhre in das Innere einer Hg-Lampe brachten und die Rkk. durch die Zunahme des Druckes verfolgten. Sauerstoff wurde bis zu 3,5 % in Ozon verwandelt. CO_2 wird nur in ganz trockenem Zustande zersetzt. Hingegen ist die Rk-gschw. eines Gemisches von $CO + O_2$ unabhängig von der Feuchtigkeit, während die CO_2-Ausbeute damit anstieg und der O_3-Gehalt zurückging. Ozon soll in Ggw. von CO stabil sein, während Warburg das Entgegengesetzte gefunden hatte.

H. Thiele[6] hat versch. Rkk. im ultravioletten Lichte untersucht. Die Ergebnisse sind jedoch noch zweifelhaft. Wahrscheinlich ist die

1) Atti R. Accad. Lincei (5), **15**. II, 773. 2) Berl. Ber. **40**. 2415.
3) Atti R. Accad. Lincei Rom. (5) **15**. II, 721 (1906).
4) J. Physic. Chem. **11**. 1.
5) J. Chem. Soc. **91**. 942.
6) Berl. Ber. **40**. 4914.

Digitized by Google

Bildung kleiner Mengen H_2O_2 bei der Belichtung von $FeSO_4$-haltigem Wasser, die rasche Zerlegung von H_2O_2 und von $H \cdot COOH$, die Beschleunigung der Knallgasrk. und der Bildung von CO_2 aus CO und O_2, ferner des Deacon-Prozesses und von Nitrit aus Nitrat. Möglicherweise wird auch Methylalkohol oxydiert.

K. Kof und H. Haehn[1] haben sich die Aufgabe gestellt, chem. Rkk. auf die Abgabe von „Rk-strahlen" zu untersuchen. Sie fanden, daß Dämpfe von $HgCl_2$, das in H_2O, C_2H_5OH, C_6H_6 oder $C_6H_5 \cdot CH_3$ gelöst war, die photographische Platte derartig beeinflussen, daß man nach der Entw. ein weißes Bild erhält. Diese Erscheinung ist auf $HgCl_2$-Dämpfe zurückzuführen und ist eine neg. Katalyse. H_2O_2 betätigt sich hierbei hingegen als pos. Katalysator. Die H_2O_2-Bilder lassen sich durch Exposition einer $HgCl_2$-Lsg. wieder aufheben, und umgekehrt. Wenn man die aus dem Silbersubbromid des latenten Bildes bei der Entw. entstehenden Ag-Keime als Autokatalysatoren auffaßt, so erscheint der Lichtbildprozeß nur als ein besonderer Fall des Platteneffekts. Auch Lichtbilder lassen sich durch nachfolgende Exposition einer $HgCl_2$-Lsg. wieder aufheben. H_2O_2 vermag die Entw. der latenten Bilder sowohl zu beschleunigen als auch zu verzögern. Die Dämpfe von konz. wäss. As_2O_3 wirken in demselben Sinne wie $HgCl_2$-Dämpfe, nur schwächer. Der Platteneffekt bleibt aus, wenn man der $HgCl_2$-Lsg. soviel NaCl zusetzt, daß sich das $HgCl_2$ nur als komplexer Bestandteil des undiss. Natriumsalzes der Merkurichlorwasserstoffsäure in der Lsg. vorfindet.

Wendet man zur Rk. 4,2 g $HgCl_2 + 3{,}8$ g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ an, so läßt sich ein schwarzes Bild auf der Platte schon nach 5 Minuten entw. Die Wirkung bleibt aus, wenn man die Dämpfe über der Rk-fl. während der Exposition absaugt. Die entweichende Emanation reduziert $HgCl_2$-Lsg, kann aber nicht $SnCl_2$ sein.

Die merkwürdigen Waldenschen Umkehrungen optischer Antipoden sind bisher mit Hilfe der Stereochemie nicht zu erklären gewesen. Es ist daher erfreulich, daß durch E. Fischer[2] weiteres experimentelles Material zu dieser Frage beigebracht wird. Es ergibt sich, daß die Waldensche Umkehrung auf die Wechselwirkung zwischen Halogennitrosyl und der Aminogruppe oder zwischen Halogenfettsäuren und Silberoxyd bezw. den analog wirkenden Basen beschränkt ist. Sie ist ferner bedingt durch die Anwesenheit des Carboxyls.

1) Z. physik Chem. **60**. 367.
2) Berl. Ber. **40**. 489, 1051.

Digitized by Google

VII. Leitfähigkeit.

Allgemeines. — Sowohl die elektrolytische als auch die metallische Leitung der Stoffe ändert sich mit der Temp. R. v. Haßlinger[1] stellt daher im Anschluß an eine Äußerung Martins[2] die Hypothese auf, daß der metallische und nichtmetallische Zustand nichts weiter als Zustandsänderungen sind, die die Elemente durchlaufen, wenn die Temp. vom absoluten Nullpunkte an steigt. Alle Metalle müssen in der Nähe des absoluten Nullpunktes Nichtleiter werden, ihre Leitf. muß also bei Temp-erniedrigung durch ein Maximum hindurchgehen, wie Callendar und Dewar[3] und Lord Kelvin[4] gefunden haben. Ein solches Leitf-maximum zeigt Vf. am C. Er weist ferner darauf hin, daß zwischen der metallischen und der elektrolytischen Leitf. eines Stoffes ein Übergang bestehen kann, da auch feste Substanzen elektrolytisch leiten können. Von Interesse ist es, daß in den untersuchten festen Elektrolyten nur die Kationen wandern, während die Anionen festzuliegen scheinen. Diese Erscheinung ist eine auffallende Analogie zu der Annahme, daß in Metallen nur die neg. Elektronen den Stromdurchgang vermitteln.

Beim S zeigte sich, daß er als ionisierendes Lsg-mittel für andere Stoffe dienen kann. Elementares J läßt bezüglich seines elektrischen Verhaltens Eigenschaften sowohl eines metallischen als auch eines elektrolytischen Leiters erkennen. Ag_2S zeigt bei gewöhnlicher Temp. elektrolytische Leitf., nimmt jedoch bei tiefen Tempp. rein metallisches Leitv. an. Schwefelkupfer erweist sich bei gewöhnlicher Temp. als metallischer Leiter, beginnt aber bei höheren Tempp. elektrolytisch zu leiten. Ähnlich erwies sich auch Fe_3O_4 bei gewöhnlicher Temp. als metallischer Leiter, bei hohen Tempp. aber als fester Elektrolyt.

v. Haßlinger zieht aus diesen Tatsachen den Schluß, daß der Übergang von metallischer zu elektrolytischer Leitf. allmählich erfolgt und zwar geht die metallische Leitf. mit steigender Temp. in die elektrolytische über, während zugleich doch die metallischen Eigenschaften wachsen. Vf. nimmt an, daß metallische und elektrolytische Leitung sich nur dadurch unterscheiden, daß bei Elektrolyten die Ionen untereinander materiell versch., bei Metallen aber materiell

1) W. Mon. **28**. 173.
2) Chem. N. **86**. 295 (1902); **87**. 162 (1903).
3) Phil. Mag. **1899**. 217.
4) Ib. **1902**, Nach.

Digitized by Google

gleich sind und sich nur durch ihre Ladung unterscheiden. Ein metallischer Leiter ist also ein Stoff, der befähigt ist, Ionen aus dem gleichen Stoffe, aus dem er selbst besteht, zu bilden. Die hohe Leitf. der Metalle wäre dann dadurch zu erklären, daß einerseits die Zahl der Ionen in demselben sehr groß, andererseits auch ihre Bew. keine allzu geringe ist.

Der Transport des elektrischen Stromes wird nach der Elektronentheorie sowohl in metallischen Leitern als auch in Elektrolyten durch elektrisch geladene Teilchen besorgt, mit dem Unterschiede, daß die Elektronen in den Elektrolyten frei beweglich sind, in den metallischen Leitern aber nicht. E. E. Fournier d'Albe[1] betrachtet die Ionen in den Elektrolyten als Kondensationskerne, welche, ebenso wie es bei den Gasen bekannt ist, Wassermoleküle anziehen und als Hülle um sich herum lagern. Die Zahl der kondensierten Wassermolekeln beträgt wahrscheinlich nicht mehr als sechs und ist die Ursache der versch. Ionenbeww. Die Annahme einer Ionenhydratation ist schon von mehreren Seiten ausgesprochen worden, ein einwandsfreier Beweis fehlt aber noch immer.

Zur Messung des Wid. von Elektrolyten ohne Elektroden benutzen W. S. Franklin und L. A. Freudenberger[2] ein neues Prinzip, indem sie den Elektrolyten in einem ringförmigen, von einem Eisenkern durchsetzten Gefäße als einzige Spule eines Wechselstromtransformatorkreises in der Wheatstoneschen Anordnung verwenden. Die Ergebnisse an einigen Salzlsgg. sind mäßig genau.

Um die Beziehungen zwischen der mol. Leitf. eines Elektrolyten und seiner Verd. auszudrücken, schlägt M. Prud'homme[3] die Gleichung $\ln\left(\frac{1}{1-\lambda}\right) = a \cdot v^{\frac{1}{n}}$ vor, die er in formaler Analogie mit der monomol. Gschw-gleichung konstruiert hat. a und n sind Konstt. Der Wert von n variiert zwischen $n = 6$ für einwertige Elektrolyte und $n = 2$ für die Halbelektrolyte. Den Elektrolyten mit zwei zweiwertigen Ionen entspricht der Wert $n = 3$. Der volumetrische Koeff. a von HCl und HNO_3 ist ungefähr derselbe, $a = 0{,}780$; er ist größer als derjenige der entsprechenden Salze der einwertigen Metalle.

Für gute Elektrolyte stehen γ und v miteinander in einer noch einfacheren Beziehung: $\gamma = a \cdot v^{1/n}$.

---

1) Chem. N. **95**. 28; Faraday Soc. vom 15. Jan. 1907.
2) Phys. Rev. **25**. 294; Electrician **60**. 138.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 471.

Digitized by Google

Einen Nutzen für den Fortschritt der Wissenschaft vermag der Berichterstatter im Aufstellen derartiger Gleichungen nicht zu erblicken.

Ph. Blackman[1] benutzt die schon lange bekannte und von ihm als neu aufgefundene Gesetzmäßigkeit, daß für die Äqu-leitff. einer Base μ_{MOH} und eines Salzes μ_{MX} die Beziehung $\mu_{M_1OH} - \mu_{M_2OH} = \mu_{M_1X} - \mu_{M_2X}$ gilt, um aus dem Leitv. von NH_3-Lsgg. die Existenz des Ammoniumhydrats nachzuweisen und das Massenwirkungsgesetz $[NH_3][H_2O] = [NH_4OH] \cdot K$ zu prüfen. Er ergab sich jedoch ein Ansteigen von K mit der Verd., ein Zeichen, daß in der NH_3-Lsg. auch noch andere Gleichgewichte zu berücksichtigen sind.

Leitfähigkeit in wässerigen Lösungen. — Jones, Bingham und McMaster hatten Fr. Kohlrausch die Annahme zugeschrieben, daß die Beziehung zwischen Leitf. und Temp. linear sei. Fr. Kohlrausch[2] verwahrt sich dagegen, eine derartige Annahme jemals gemacht zu haben. Er weist ferner darauf hin, daß er schon im Jahre 1874[3] gefunden habe, daß eine Änderung des Bodenkörpers keine Unstetigkeit der Leitf-kurve einer gesättigten Lsg. bedingt, „wir haben also einen Einfluß des Kristallwassers auf das Leitv. nicht konstatieren können".

U. Grassi[4] glaubt früher gefunden zu haben, daß das Leitv. des H_2O unter dem Einflusse von Ra-Emanation steigt. Er wiederholt diese Versuche nochmals mit reinstem luftfreiem Wasser unter großen Vorsichtsmaßregeln und stellt eine Zunahme des Leitv. von $0{,}153 \cdot 10^{-6}$ auf $1{,}60 \cdot 10^{-6}$ nach 24 Stunden fest, bei einem zweiten Versuche von $0{,}154 \cdot 10^{-6}$ auf $0{,}159 \cdot 10^{-6}$. Vf. schließt, daß die Leitf. des reinsten Wassers durch Ra-Emanation nicht verändert wird. Die beobachteten Zunahmen sind durch die Einwirkung der Emanation auf die gelösten Gase zu erklären.

Es war gelegentlich behauptet worden, daß ein Magnetfeld den Wid. von Elektrolyten beeinflussen könnte. G. Berndt[5] zeigt aber, daß dies unter sorgfältiger Konst-haltung der Temp. bei Lsgg. von $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Co(NO_3)_2$, $CuSO_4$, Brechweinstein, $Bi(NO_3)_3$ nicht stattfindet.

---

1) Chem. N. **95**. 133.
2) Z. physik. Chem. **58**. 630.
3) Gött. Nachr. **1874**. 405; Pogg. Ann. **154**. 1 (1875).
4) Accad. Lincei Rom. (5) **16**. I, 179.
5) Phys. Ges. **1907**. 240.

Digitized by Google

Das Leitv. von HCl und HNO_3 in wäss. Lsgg. ist von P. Bogdan[1] unter sorgfältiger Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln neu bestimmt worden. Die Versuche wurden bei 18° und mit Wasser vom Leitv. $2{,}33 \cdot 10^{-6}$ und $1{,}4 \cdot 10^{-6}$—$1{,}6 \cdot 10^{-6}$ ausgeführt.

$1000\,\eta$	Dichte $\frac{18°}{4°}$	χ	$\lambda = \frac{\chi}{\eta}$
(Leitv. der HNO_3 in Wasser von $2{,}33 \cdot 10^{-6}$.)			
0,10206	1,0021	0,03549	347,7
0,051063	1,0004	0,018081	354,1
0,025525	0,99952	0,009174	359,4
0,01279	0,9990	0,004627	361,8
0,006393	—	0,0023264	363,8
0,0031975	—	0,0011679	365,3
(Leitv. der HNO_3 in H_2O von $1{,}4 \cdot 10^{-6}$—$1{,}6 \cdot 10^{-6}$.)			
0,01181	0,9990	0,004282	362,5
0,005905	0,99863	0,0021505	364,2
0,002953	—	0,0010796	365,6
0,001477	—	0,0054175	366,8
0,0007385	—	0,00027062	366,4
(Leitv. der HCl in H_2O von $2{,}33 \cdot 10^{-6}$.)			
0,10283	1,00054	0,035905	349,2
0,051506	0,99953	0,018435	357,9
0,02576	0,99900	0,009320	361,8
0,02583	—	0,0093565	362,2
0,01295	—	0,004723	364,7
0,006485	—	0,0023755	366,3
0,003229	0,99863	0,0011884	368,0
0,001583	—	0,0005845	369,2
(Leitv. der HCl in H_2O von $1{,}4 \cdot 10^{-6}$—$1{,}6 \cdot 10^{-6}$.)			
0,01323	—	0,004819	364,3
0,006615	—	0,002426	366,8
0,003308	—	0,0012184	368,3
0,001654	—	0,00061134	369,6
0,000827	—	0,00030567	369,6

Das Wasserleitv. ist vom spez. Leitv. nicht abgezogen worden. Vf. zieht aus seinen Messungen den Schluß, daß die bis jetzt angenommenen Werte von λ_∞ für HCl = 375 und für HNO_3 = 378 zu hoch sind. Er nimmt für HCl $\lambda_\infty < 371{,}4$ und für HNO_3 gleich 368,6 an. Unter Zugrundelegung dieser Werte zeigt er dann schließ-

1) Z. f. Elektroch. **13**. 596.

Digitized by Google

lich, daß das Ostwaldsche Verd-gesetz in HCl- und in HNO_3-Lsgg. gilt, die verd. als $^1/_{80}$ n sind. Die Diss-konstt. in diesen Verdd. sind 0,85 und 0,86.

Gegen diesen Schluß wendet sich aber Fr. Kohlrausch[1], indem er das Bogdansche Zahlenmaterial noch einmal an der Ostwaldschen Verd-formel prüft, sodann aber noch an seiner Formel $\Lambda_0 - \Lambda = P \cdot m^{1/2}$, wo Λ das Äqu-Leitv. für die Konz. m g-Äqu./L, Λ_0 die für unendliche Verd. angenommene Konst. ist und P für HCl = 61, für HNO_3 = 64 gesetzt wird. Kohlrausch glaubt hiernach Bogdans Schluß, daß die beiden Säuren das aus dem Gesetz der Massenwirkung und der Diss-theorie abgeleitete Verhalten zeigen, nicht zustimmen zu können.

Bei der Bestimmung der Leitff. von wäss. Lsgg. der Chromsulfate hat A. Colson[2] Unregelmäßigkeiten aufgefunden, die bei dem noch ungeklärten Verhalten der versch. Chromsulfate nicht weiter überraschen.

H. Ley und O. Erler[3] haben die Leitff. der Natriumsalze einiger Oxybenzoesäuren bei 25° gemessen. l bedeutet die Leitf. des verwendeten Wassers.

1. o-Oxybenzoesaures Natrium.

v	I $l \cdot 10^6$: —	II 1,5	III 1,1	IV
32	73,1	—	73,9	
64	76,1	77,1	—	
128	78,8	78,9	78,7	
256	80,8	—	—	
512	82,7	—	81,9	
1024	85,3	—	—	

Die unter I wiedergegebenen Werte rühren von G. Bredig her.

2. p-Oxybenzoesaures Natrium.

v	I $l \cdot 10^6$: 1,3	II 1,2	III 1,0	IV 1,5
32	68,9	69,0	68,7	68,8
64	71,8	71,8	—	—
128	74,3	74,2	73,8	—
256	—	—	—	75.6
512	—	77,5	77,0	—

1) Z. f. Elektroch. **13**. 645.
2) C. r. **145**. 250.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 797.

Digitized by Google

3. m-Oxybenzoesaures Natrium.

v	I $l \cdot 10^6 : 1{,}5$	II 1,6	III	IV
32	69,7	69,8		
128	74.6	—		
512	78,6	—		

Die Differenz $\Delta = \Lambda_{512} - \Lambda_{32}$ ist bei der o-, m- und p-Verb. entsprechend 8,5, 8,9 und 8,0, hat also dieselbe Größe wie bei normal diss., nicht hydrolytisch gespaltenen Na-Salzen starker bezw. mittelstarker Säuren. Während nun die Leitff. der m- und p-Säure nicht wesentlich voneinander versch. sind, weicht die o-Verb. merklich ab. Die Vff. suchen dies durch Annahme versch. Wanderungsgschww. der drei isomeren Anionen zu erklären, so daß also eine bemerkenswerte Ausnahme von der Ostwaldschen Regel vorliegen würde.

Die Leitf. der Äthyl-Thioglykolsäure hat L. Ramberg[1] gemessen und die Affinitätskonst. bei 25° zu $K = 0{,}0183$ bestimmt.

Im Anschluß an die Untersuchungen R. Wegscheiders über die Veresterung zwei- und mehrbasischer asymmetrischer Säuren hat A. Kirpal[2] die Leitff. an den isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure gemessen. Für den Chinolinsäure-α-Methylester ergab sich die Affinitätskonst. $k = 0{,}265$, für den Chinolinsäure-β-Methylester $k = 0{,}138$, für den Chinchomeronsäure-γ-Methylester $k = 0{,}0665$ und für den β-Methylester $k = 0{,}0666$. Die Temp. der Messungen ist nicht angegeben und ist wohl 25°.

A. Thiel und H. Römer[3] haben versucht, die Leitf. beliebiger Gemische zweier beliebiger Säuren bekannter Stärke mit beliebigen, aber nicht mehr als äqu. Mengen einer Base zu berechnen. Es ist ihnen indessen nicht gelungen, die vollständige Leitf-kurve zu berechnen, und auch die umgekehrte Aufgabe, aus der Gestalt der Leitf-kurve die Stärke der zweiten Säure zu berechnen, wenn die der ersten bekannt ist, erscheint ihnen undurchführbar. Immerhin entw. sie die maßgebenden Gleichgewichtsverhältnisse auch für den allgemeinsten Fall, wobei nur die vollkommene Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt wird. Die Vff. prüfen ihre Ableitungen durch Bestimmung der Leitff. eines Gemisches von Essig-

1) Berl. Ber. **40**. 2588.
2) W. Mon. **28**. 439.
3) Z. physik. Chem. **61**. 114.

Digitized by Google

und Monochloressigsäure, das teilweise durch NaOH neutralisiert wird, und finden, daß die gemessenen Werte mit den theoretisch unter gewissen Vereinfachungen berechneten genügend übereinstimmen.

Bei der Untersuchung der Leitf. von wäss. Mischungen von H_2SO_4 und Sulfaten hat Hollard[1] gefunden, daß die Leitf. wächst, wenn man die Sulfate des Na, Mg, Zn, Cu und NH_3 zu H_2SO_4-Lsgg. von $< 2\,\%$ hinzufügt. In 3 proz. H_2SO_4-Lsg. wird das Leitv. nicht geändert.

Bei einer Untersuchung der Kobaltdoppelmalonate hat R. C. Lord[2] auch die Leitff. derartiger Verbb. gemessen und gefunden, daß die Leitf. eines Doppelmalonats größer ist als die Summe der Leitff. des Kobaltmalonats und des entsprechenden einfachen Alkalimalonats. Mit steigender Verd. wird dieser Unterschied immer größer. Vf. schließt hieraus auf das Vorhandensein einer komplexen Verb. Hierauf weist auch der Farbenwechsel von Hellrot in Purpurrot bei Versetzen von Kobaltmalonat mit Alkalimalonat hin. Es liegt also eine Diss. nach dem Schema $M_2CoMal_2 \rightleftarrows 2\,M^{\cdot} + CoMal_2''$ vor, wo M ein Alkalimetall ist. Da das Co aber aus diesen Lsgg. in der üblichen Weise gefällt werden kann und bei Überführungsversuchen sowohl zur Anode wie zur Kathode wanderte, so ist auch eine Diss. $M_2CoMal_2 \rightleftarrows 2\,M^{\cdot} + Co^{\cdot\cdot} + 2\,Mal''$ anzunehmen.

Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungen. — Nachdem von Steele, McIntosh und Archibald festgestellt worden war, daß Lsgg. von Alkoholen in flüssigen Halogenwasserstoffsäuren zu leiten vermögen, hat sich E. H. Archibald[3] eingehender mit dem elektrischen Leitv. der Alkohole in verflüssigtem Bromwasserstoff beschäftigt. Vf. verwendet Wechselstrom und Telephon und benutzt eine besonders konstruierte Elektrode mit großen Platinblechen von geringer Entfernung. Die Herst. der Lsgg. geschah in einem besonderen Gefäße, welches zuerst mit flüssigem HBr, dann mit bestimmten, an einer Graduierung abzulesenden Mengen des zu untersuchenden Alkohols beschickt wurde. Auf die Reinheit der verwendeten Substanzen wurde großes Gewicht gelegt.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten. Die erste Reihe enthält die Anzahl Liter, in welchen 1 g-Mol gelöst ist,

1) Bull. soc. chim. (3) **35**. 1240 (1906). Vgl. auch P. Boizard, dieses Jahrb. **13**. 283 (1906).

2) J. Physic. Chem **11**. 173.

3) J. Am. Chem. Soc. **29**. 665.

Digitized by Google

nur beim Resorzin beziehen sich diese Zahlen auf $^1/_2$ g-Mol. Die anderen Reihen geben die mol. Leitff. in reziproken Ohm.

Verdünnung	CH_3OH	C_2H_5OH	n-C_3H_7OH	$C_5H_{11}OH$	Allylalkohol	Phenol	p-Kresol	o-Kresol
20,00	—	—	0,938	0,1950	—	—	—	—
16,66	—	—	—	—	0,780	—	0,980	—
12,50	—	0,486	—	0,1680	0,755	—	1,614	—
10,00	—	0,485	0,792	0,1545	0,725	—	2,054	1,995
7,69	0,615	—	—	—	—	1.543	2,501	2,450
5,00	0,685	0,502	0,665	0,1375	0,655	3,050	6,98	4,55
3,33	0,820	0,605	0,682	0,1418	0,815	5,74	14.50	5,95
2,000	1,660	1,002	0,830	0,1910	1,665	9,48	36,50	17,15
1,666	2,385	1,310	0,998	0,2451	2,385	9,40	53,5	28,25
1,250	4,71	2,464	1,610	0,3880	4,51	9,68	104,5	49,5
1,000	9,25	4,65	3,000	0,611	9,15	10,49	155,4	87,8
0,833	26,82	9,71	5,75	1,098	24,54	11,28	210,5	129,4
0,769	37,8	12,80	6,98	1,452	29,90	11,65	—	150,8
0,714	54,8	18,02	10,75	1,898	45,5	—	—	—
0,666	77,2	24,22	12,65	2,511	60,5	12,21	—	195,1
0,555	134,0	58,7	36,5	6,22	115,5	12,80	—	—
0,500	211,0	100,0	—	11,78	185,8	—	—	—
0,417	335,2	—	—	35,40	270,0	—	—	—
0 357	458	—	—	67,8	387,0	—	—	—

Verdünnung	m-Kresol	Thymol	Carvacrol	α-Naphtol	β-Naphtol	Resorzin
500	—	56,9	101,2	—	—	—
333,3	—	59,1	102,5	—	—	—
200,0	—	61,8	—	25,60	—	—
125,0	25,25	76,4	—	37,40	59,2	19,81
100,0	—	88,5	108,4	41,5	64,4	26,82
66,6	—	107,5	—	53.3	70,0	33,14
50,0	29,50	132,4	—	58.0	75,4	38,66
40,0	42,5	164,8	—	69,2	88,2	40,8
33,3	53,3	198,5	—	85,4	98,6	43,4
25,00	75,0	278,6	556	121,4	124,7	46,5
20,00	102,4	394,4	621	164,5	155,6	49,3
16,66	125,0	510	708	212,4	194,7	55,8
12,50	—	717	802	304,4	303,2	64,4
10,00	229,0	974	—	404	437	76,6
7,69	322,5	—	—	—	670	90,0
5,00	492	—	—	—	1232	127,3
3,33	768	—	—	—	—	184,7
2,000	1950	—	—	—	—	252,2
1,000	—	—	—	—	—	275,3

Digitized by Google

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Verdünnung	Temp.-Grenzen	CH_3OH	Allylalkohol	Phenol	m-Kresol	o-Kresol	Thymol
58,6	−80° bis −73°						—
43,6	−75°						0,47%
31,0	−74,7°						
24,8	−75°						
18,0	−73,7°						
15,8	−75°						
15,0	−73,2°				−7,71%		
10,0	−78°				−7,22%		
7,34	−75°						
2,45	−74°			−1,30			
1,75	−73°	2,5%	3,0%				
1,69	−73,2°						
1,527	−75,8°					−2,8%	
1,250	−75°	4,2%					
1,000	−73°				1,16%		
0,476	−73,6°			2,30%			

Carvacrol	α-Naphtol	β-Naphtol	Resorzin
—	2,26%	—	—
—	—	—	—
—	—	—	0,11%
—	—	0,26%	
—	0,30%		

Bei den aromatischen Alkoholen besitzen die meta-Verbb. im allgemeinen eine größere Leitf. als die ortho- und para-Verbb. Bemerkenswert ist, daß Resorzin in flüssigem HBr gut leitet, während Brenzkatechin und Hydrochinon dies nicht tun. In der Paraffinreihe leiten die niedrigsten Alkohole besser als die mit mehr Kohlenstoffatomen, während bei den Benzolverbb. die Reihenfolge umgekehrt ist. In fast allen Fällen steigt die mol. Leitf. mit der Verd. sehr rasch an. Wird das spez. Leitv. mit ψ bezeichnet, die Verd. mit v und die Anzahl Molekeln des Lsg-mittels, die mit je einer Molekel des Alkohols eine Molekel der elektrolytischen Verb. ergeben, mit n, so erhält man bei geeigneter Auswahl von n für jeden Alkohol Werte für $\psi \cdot v^n$, die in derselben Weise mit der Verd. sich ändern, wie die mol. Leitff. von anorg. Salzen in Wasser. Für die aromatischen Alkohole ist $n = 2$, während bei den aliphatischen Verbb. n zwischen 2 und 6 liegt.

Digitized by Google

Derselbe Vf. setzt seine Untersuchungen an Auflsgg. von org. Säuren in flüssigem HCl und HBr[1] fort. In diesen beiden Lsg-mitteln ergaben folgende Säuren gut leitende Lsgg.: Essigsäure, Propion-, Butter-, Benzoe-, m- und p-Toluylsäure, o-Salicylsäure. Nur in flüssigem Chlorwasserstoff leiten Ameisen-, Malein-, o-Phtal- und Zimtsäure. Die mehrbasischen Säuren geben, mit Ausnahme der Malein- und Fumarsäure, keine leitenden Lsgg. Man kann zur Erklärung annehmen, daß die freien Valenzen je eines Sauerstoffatoms durch die entsprechenden Bindungen des andern abgesättigt werden. In HBr nimmt die mol. Leitf. der untersuchten Säuren, mit Ausnahme der Salicylsäure, ab. In HCl tritt dagegen in den verd. Lsgg. wieder ein Steigen ein, und zwar um so deutlicher, je besser die Säure leitet. In den konz. Lsgg. nimmt jedoch das Leitv. durchweg mit wachsender Verd. ab. In der Paraffinreihe nimmt das Leitv. von der Buttersäure bis zur Essigsäure zu, HCOOH hat jedoch die geringste Leitf. Der Temp-koeff. ist in allen Lsgg. pos. CH_3COOH, $C_2H_5 \cdot COOH$ und $C_6H_5 \cdot COOH$ leiten in flüssigen Halogenwasserstoffen besser als in Wasser.

Steele, McIntosh und Archibald haben das Abnehmen der mol. Leitf. mit wachsender Verd. durch die Bildung von Verbb. zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lsg-mittel erklärt, in welche n Moleküle des gelösten Stoffes eintreten. Dann ist das mol. Leitv. nicht mehr $x \cdot v$, sondern gleich $x \cdot v^n$. Setzt man für die Lsgg. in HCl $n = 2$, in HBr $n = 3$, so erhält man für das mol. Leitv. eine Reihe von Werten, die gerade so wie in wäss. Lsgg. mit der Verd. zunehmen.

E. C. Franklin und H. D. Gibbs[2] haben das Leitv. einiger Salze in Methylamin bestimmt. Die Verd. v drückt die Anzahl Liter pro g-Mol. aus. Die mol. Leitf. ist Λ, Temp. = 0°.

I. KJ.

v	Λ	v	Λ
21,8	12,2	174	17,9
43,5	12,2	348	23,4
87,0	14,0		

II. KJ.

13,5	13,1	428	24,4
27,0	12,4	856	32,7
53,9	12,6	1710	44,2
107,5	14,4	3420	64,5
214,5	18,4		

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1416. 2) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1389.

Digitized by Google

III. Acetamid.

v	Λ	v	Λ
12,1	0,031	11,8	0,030
5,9	0,028		

IV. Benzolsulfamid.

29,6	0,56	59,1	0,74

V. m-Nitrobenzolsulfamid.

16,8	5,64	33,5	5,40

VI. m-Nitrobenzolsulfamid.

13,4	5,15	106,6	6,88
26,7	4,81	213,0	8,73
53,4	5,40	425,5	15,5

VII. Silbernitrat.

0,66	25.9	10,5	22,1
1,32	35,3	21,1	19,6
2,68	30,8	42,1	19,4
5,28	26,4		

VIII. Silbernitrat.

0,61	27,0	38,8	17,8
1,22	33,3	77,5	22,2
2,44	31,5	134,8	26,2
4,87	26,9	309,0	33,3
9,72	22,8	618,0	44,8
19,4	20,4		

IX. Silbernitrat.

0,244	8.14	0,868	30,4
0,362	17,2	1,28	31,4
0,581	26,4		

Bemerkenswert ist der eigentümliche Verlauf der Leitf-kurve des $AgNO_3$. Die Vff. nehmen mit Lewis an, daß das Diss-vermögen des Methylamins durch reichliche Auflsg. eines gut leitenden Salzes vermehrt wird.

Die elektrische Leitf. einiger Lsgg. in Äthylamin hat Fr. L. Shinn[1] gemessen. Das spez. Leitv. des sorgfältig gereinigten Äthylamins betrug bei 0° rund $0{,}4 \cdot 10^{-6}$. Leicht lsl. in diesem Lsg-mittel waren NH_4Cl (unter NH_3-Entw.), LiCl, $AgNO_3$ (unter starker Wärmeentw.). Schwerer lsl. waren $FeCl_3$, CdJ_2, AgCN und $Hg(CN)_2$. Unlsl. erwiesen sich $SnCl_2$, KJ, $NaNO_3$. Unter Bildung eines unlsl. Nieder-

1) J. Physic. Chem. **11**. 537.

Digitized by Google

schlages reagieren mit dem Äthylamin $CoCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 und $Pb(NO_3)_2$. Für die ersten drei Salze ergaben sich folgende mol. Leitff. Λ.

$AgNO_3$		$LiCl$		NH_4Cl	
v	Λ	v	Λ	v	Λ
0,934	9.062	0.511	1,920	0,95	4,198
75,15	2,310	0,867	2,384	78,76	0,255
		95,67	0,191		

Vergleicht man diese Werte mit den Leitf-zahlen von Salzen in flüssigem NH_3, $NH_2 \cdot CH_3$, Amylamin, Pyridin und Piperidin, so zeigt sich, daß das Leitv. desselben Salzes, z. B. des $AgNO_3$, in $NH_2 \cdot C_2H_5$ kleiner ist als in $NH_2 \cdot CH_3$, aber noch zehnmal größer als in den entsprechenden Lsgg. in Amylamin. Die Leitff. nehmen also in der homologen Reihe ab. Ferner zeigt sich, daß der Parallelismus zwischen mol. Leitf. und Verd., wie man ihn in flüssigem NH_3 beobachtet, sich mehr und mehr umkehrt.

Nach Ansicht des Vf. läßt sich ein derartiges Verhalten eines und desselben Stoffes in versch. Lsg-mitteln nicht allein durch die elektrolytische Diss-theorie erklären. Er nimmt mit Kahlenberg an, daß die Rolle des Lsg-mittels bei dem Transport des elektrischen Stromes eine gleich aktive ist, wie die des gelösten Stoffes. Indessen scheint dieser Schluß doch etwas voreilig zu sein, da der Einfluß der inneren Reibung der Lsg-mittel, die Vf. nicht weiter berücksichtigt hat, zur Erklärung der vorliegenden Erscheinungen in bekannter Weise auszureichen scheint.

Während Fe, Zn, Co usw. nach einer Beobachtung von Nicklès durch reines Brom nicht angegriffen werden und sich gleichsam passiv verhalten, werden diese Metalle durch Auflösungen von Brom in Äther stürmisch aufgelöst. Auch nach anderen Beobachtungen scheint der Äther mit dem Br gewisse leicht reaktionsfähige Komplexverbb. zu bilden. Dies zeigt sich auch in der elektrischen Leitf. der Gemische von Brom und Äther, die im Gegensatz zu den reinen Komponenten gut leiten. W. Plotnikow[1] hat die Leitf. dieser Gemische untersucht und kommt zu folgenden Schlüssen. Die Bromlsg. von Äther, oder genauer, von Ätherbromid, da Äther mit Br eine kristallinische Verb. bildet, zeigt eine recht erhebliche Leitf., die der Leitf. konz. wäss. Salzlsgg. nur wenig nachsteht. So ist z. B. die spez. Leitf. der Lsg., die 23 % Bromid $(C_2H_5)_2OBr_3$ enthält ($k \cdot 10^4 = 287$), er-

1) Z. physik. Chem. **57**. 502.

Digitized by Google

heblicher als diejenige der 25 proz. wäss. Lsg. von $CdBr_2$ ($k \cdot 10^4 = 258$) und nur $6^1/_2$ mal kleiner als die eines typischen Elektrolyten —KBr ($k \cdot 10^4 = 1907$) für 20 %. Die spez. Leitf. nimmt zuerst schnell mit der Konz. zu, bildet bei etwa 11,5 % ein Maximum und nimmt darauf langsam ab. Die Zus. der Lsg. mit Maximalleitf. kommt der Formel $(C_2H_5)OBr_7$ sehr nahe; nach der Formel berechnen sich 11,69 %. Die Lsg. von Brom in Äther zeigt eine geringe Leitf. Zwischen den Konzz., die den geringen und den großen Leitff. entsprechen, befindet sich das Konz-gebiet, wo die Lsg. sich in zwei Schichten teilt. Die spez. Leitf. des Gemisches mit kleinem %-Gehalte an Äther ist einige hunderttausendmale so groß, wie diejenige des Gemisches mit kleinem %-Gehalte an Brom; so z. B. für die 6,5proz. Bromlsg. des Äthers $\varkappa = 34 \cdot 10^{-3}$, und für die 97,7 proz. Lsg. $\varkappa = 13 \cdot 10^{-8}$. Die erhebliche Leitung der Br-Lsgg. in Äther kann man durch elektrolytische Diss. des Ätherbromids oder einer analogen Verb. erklären. Bei dieser Annahme ist das Ätherbromid den guten Elektrolyten zuzurechnen. Vf. erblickt in diesen Erscheinungen eine Bestätigung seiner Vermutung, „daß die elektrolytische Leitung der Lsgg. durch ein besonderes elektrochem. Entsprechen von zwei Substanzen bedingt ist. Die Werte der DC, des Assoziationsfaktors, der inneren Reibung usw. genügen nicht zur Entscheidung der Frage, warum das eine Paar von Substanzen eine leitende Lsg. bildet, während das andere es nicht tut; worauf wollte man sich z. B. stützen, um voraussagen zu können, welche Verb. eine leitende Lsg. mit CS_2 bilden werde?“

Bei einer Untersuchung von Mol-gewichts- und Leitf-bestimmungen in Nitrobenzol hat E. Beckmann in Gemeinschaft mit G. Lockemann[1] gefunden, daß Nitrobenzol, wie schon Hansen[2] gefunden hatte, in hohem Maße hygroskopisch ist. Durch Trocknen erhöht sich der Gefrierpunkt des Nitrobenzols um 0,4°. Die bisher angenommene Gefrierkonst. 70 bezieht sich nur auf feuchtes Nitrobenzol; bei trockenem erhöht sich der Wert auf mehr als 80. Der höchste beobachtete Wert war 84,63. Die unter Annahme von $J_2 = 254$ ermittelten Konstt. stimmen mit den unter gleichen Umständen mittels Benzil gefundenen überein. Benzoesäure ergibt Assoziation zu Doppelmolekülen, während bei Zimtsäure das doppelte Molekül nicht erreicht wird. Chlorwasserstoff zeigte Assoziation, welche in trockenem Nitrobenzol größer ist als in feuchtem und mit der Verd. zunimmt. In trockenem Nitrobenzol wurde bei großer

1) Z. physik. Chem. **60**. 385.
2) Ib. **48**. 593 (1904).

Digitized by Google

Verd. etwa fünffacher Mol-wert beobachtet. Die mol. elektrische Leitf. des Chlorwasserstoffs in Nitrobenzol ist äußerst gering, und zwar in trockenem 3 bis 4 mal kleiner als in feuchtem. Sie wächst mit zunehmender Verd. trotz der gleichzeitig wachsenden Assoziation. Bei anderen org. Lsg-mitteln nimmt die mol. Leitf. mit steigender Verd. nach den bisherigen Beobachtungen bald zu, bald ab. Wahrscheinlich ist auch auf versch. H_2O-Gehalt des Nitrobenzols zurückzuführen, daß für andere physik. Konstt., z. B. für innere Reibung, Dielektrizitätskonst., wechselnde Werte gefunden worden sind. Im Benzol zeigt Chlorwasserstoff im allgemeinen ein gleiches Verhalten wie in Nitrobenzol.

Nach M. Levi[1] soll Gelatine auf die Leitf. von KJ verkleinernd wirken. Andererseits hat A. Dumanski[2] gezeigt, daß die stark koagulierenden Elektrolyte eine größere Leitf., die nichtkoagulierenden aber eine kleinere als die normalen haben. Die wäss. Lsg. der Gelatine müßte zum zweiten Fall passen. Die Abnahme der Leitf. hängt aber nicht nur von der Lsl. des Salzes in den Kolloidteilchen ab, sondern auch davon, daß die Kolloidteilchen, wie Nichtleiter, den Querschnitt des ganzen Leiters verringern können. A. Dumanski[3] stellt nun für die Veränderung der Leitf. eines Elektrolyten in Ggw. von Gelatine und anderen Elektrolyten folgende Gleichung auf: $x_g = (x_w - \beta)(1 - \pi)$ oder $x_g = \frac{\Lambda_\infty}{\varphi - \varphi'} \cdot \alpha (1 - \pi)$, wo x_w und x_g die spez. Leitff. in H_2O und in Gelatinelsg. bedeuten, β ist die Abnahme der Leitf., die von der Verkleinerung der Elektrolytkonz. durch Aufnahme des Salzes in Kolloid abhängt, π ist die Abnahme des Querschnittes des Leiters und gleich $\sqrt[3]{g^2}$, wenn g das Gewicht der Gelatine ist. Ferner ist φ die Konz. des Elektrolyten in Volumina und φ' die Abnahme der Konz. von Lsl. in Kolloid. Vf. zeigt, daß die hauptsächliche Veränderung der Leitf. von dem Werte π abhängig ist. Die Messungen wurden mittels einer Tauchelektrode in Probierröhrchen gemacht. Wegen der Leitf. der Gelatine selbst wurden nur konzentriertere Salzlsgg. untersucht. Es wurde für jeden Versuch eine bestimmte Menge Gelatine genommen und zu dieser ein bestimmtes Vol. Salzlsg. (KCl, K_2SO_4, K_3PO_4, K_4FeCy_6, $MgSO_4$, $CaCl_2$, KCNS, $Ni(NO_3)_2$) hinzugefügt, deren Konz. und Leitf. bekannt war, und das Gemisch in einen Thermostaten von 25° gestellt. Nachdem das System ins Gleichgewicht gekommen war, wurde die ge-

1) Gaz. chim. **30**. II, 64.
2) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **37**. 502 (1905); **38**. 595 (1906).
3) Z. physik. Chem. **60**. 553.

Digitized by Google

quollene Gelatine umgeschmolzen, um die Tauchelektroden besser eintauchen zu können, und auf ihre Leitf. untersucht. Es ergab sich z. B. folgende Tabelle.

Menge der Gelatine in g	Menge der KCl-Lsg. in ccm	x_g	x_w	π	$\frac{x_g}{1-\pi}$	x_w'
1,0	20 ccm 0,5 norm. KCl-Lsg.	0,04624	0,05545	0,1413	0,05323	0,05365
1,5		0,04347	0,05545	0,1695	0,05234	0,05275
2,0		0,04174	0,05545	0,2023	0,05231	0,05185
2,5		0,03919	0,05545	0,2311	0,05097	0,05095
3,0		0,03291	0,05545	0,2552	(0,04419)	0,05005

Es ergibt sich also, daß $\frac{x_g}{1-\pi}$ sehr nahe gleich x_w ist, aber immer etwas kleiner. Dumanski sucht dies auf eine geringe Lsl. des KCl in Gelatine zurückzuführen. x_w' ist die Leitf. einer KCl-Lsg., wenn statt der Gelatine eine ebenso große Menge H_2O zugefügt wird. Durch KCl wird die Quellung der Gelatine vermehrt. Wendet man mehr KCl-Lsg. an, als von der quellenden Gelatine aufgenommen werden kann, so geht etwas Gelatine in die KCl-Lsg., und zwar um so weniger, je konz. die KCl-Lsg. ist. Wendet man eine konz. K_2SO_4-Lsg. an, so wirkt die Gelatine wasserentziehend. Zum Schluß weist Dumanski darauf hin, daß die Leitf. der Elektrolyte in einem Gemisch zweier Lsg-mittel kleiner als im reinen Lsg-mittel ist. Er vermutet, daß diese Erscheinung der Wirkung der Kolloide analog ist und sucht dies durch Berechnung einiger Beispiele von Hantzsch[1] an Wasser-Äthylalkohol zu zeigen.

Zum Schluß sei auf eine vortreffliche Zusammenstellung unserer Kenntnisse von der Elektrochemie nichtwäss. Lsgg. von G. Carrara[2] hingewiesen

Leitfähigkeit in festen und geschmolzenen Stoffen.

Allgemeines. — Auf Grund der gegenwärtig in der Physik herrschenden Anschauungen über Ionen und Elektronen entwickelt Fr. Skaupy[3] eine Anschauung der Elektrizitätsleitung in verd. Amalgamen, die er zu einer Theorie der metallischen Leitung und des metallischen Zustandes erweitert. Es bedeutet c die Anzahl g-Äqu. Metall auf 100 g Hg, L die Leitf. des Amalgams bei 18°, bezogen

1) Z. anorg. Chem. **25**. 332.
2) Gaz. chim. **37**. I, 525.
3) Z. physik. Chem. **58**. 560.

Digitized by Google

auf Hg von 18°, $\delta = L - 1$ die Differenz zwischen dieser Amalgamleitf. und der des Hg, $\lambda = \frac{\delta}{c}$ die Äqu-leitf. des betreffenden Metalles, und λ_∞ den Wert von λ bei unendlicher Verd. Auf Grund des wenigen vorhandenen Materials stellt Skaupy folgende empirischen Sätze auf: Das Äqu-leitv. von in Hg gelöstem Pb, Sn, Bi, Ag, Au ändert sich nach dem Ostwaldschen Verd-gesetze. Bei Zn- und Cd-Amalgam steigt der Ostwaldsche Ausdruck mit zunehmender Konz. stark an. Das Äqu-leitv. λ_∞ versch. Metalle in Hg ist annähernd gleich, und zwar in dem vom Vf. benutzten Maße im Mittel gleich 0,8. Dabei mußte Bi allerdings als einwertig angenommen werden. Zur theoretischen Deutung dieser Sätze nimmt Skaupy an, daß die metallisch leitenden Stoffe zum Teil in pos. Metallionen und neg. Elektronen diss. sind. Die metallische Leitung wird wesentlich durch die Elektronen besorgt, da ihre Wanderungsgschw. bedeutend größer ist als die der pos. Metallionen. Der Zerfall der neutralen Metallmoleküle in Ionen und Elektronen gehorcht dem Massenwirkungsgesetz. Als besondere Annahmen werden noch eingeführt, daß die Metalle im Hg als Doppelatome gelöst sind, die jedoch zum größten Teile in einfache Atome, Ionen und Elektronen diss. sind. Die Leitf-zunahme δ, welche das Hg durch Zusatz eines anderen Metalles erfährt, muß bei geringen Konzz. der Vermehrung der Elektronenkonz. proportional sein. Es liegen also im Amalgam die Gleichgewichte $M_2 \rightleftarrows 2\,M$, $M \rightleftarrows M' + \varepsilon$, $M' \rightleftarrows M'' + \varepsilon$ usw. vor, die durch die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{[M]^2}{[M_2]} = k, \quad \frac{[M']}{[M]} = k, \quad \frac{[M'']}{[M']} = k_2 \text{ usw.}$$

verbunden sind. Ist nun die Konz. des Metalles c', so ist die Konz. der nichtdiss. Doppelatome $[M_2] = \frac{c'}{2}(1-\alpha)$, wenn α der Diss-grad ist. Ferner ist $\alpha \cdot c' = [M] + [M'] + [M'']$, wenn wir uns nur auf ein- und zweiwertige Ionen beschränken. Durch die Bildung der Ionen M' wird die Konz. der Elektronen um $[M']$, durch die Bildung von M'' um $2\,[M'']$ vermehrt. Daher ist die Zunahme der Leitf. $\delta = a([M'] + 2\,[M''])$, wo a ein Proportionalitätsfaktor ist. Es ist weiterhin $\delta = a\,[M]\,k_1\,(1 + 2\,k_2)$. Durch weitere Umformungen und durch Einführung von $\frac{\delta}{c'} = l$ ergibt sich schließlich

$$\frac{k}{2}(1 + k_1 + k_1 \cdot k_2)^2 = \frac{l^2 \cdot c'}{l_\infty\,(l_\infty - l)} = \text{konst.}$$

Digitized by Google

Für das „Atomleitvermögen“ l gilt also das Ostwaldsche Verd-gesetz. Ist das gelöste Metall einwertig, so ist $k_2 = 0$ und $a = l_\infty \frac{1+k_1}{k_1}$, ferner ist bei ausgesprochenen Metallen k_1 groß gegen 1, so daß $l_\infty = a = \lambda_\infty$ ist. Bei zweiwertigen Metallen ist $1 + k_1$ klein gegen $k_1 \cdot k_2$ und 1 klein gegen $2 k_2$, so daß $a = \frac{l_\infty}{2} = \lambda_\infty$ ist. Es ergibt demnach die Theorie die beiden Sätze, die oben als Ergebnis der Erfahrung angeführt waren.

Auf Grund seiner Anschauung teilt Skaupy die Stoffe in solche ein, die zum großen Teile in pos. Metallionen und neg. Elektronen diss. sind (Metalle), in solche, welche wohl Ionen bilden können, bei denen jedoch die Affinität eines oder mehrerer Bestandteile (Radikale) zur neg. Elektrizität die Bildung freier Elektronen verhindert (Elektrolyte) und in solche, bei denen kein Bestandteil so wenig Affinität zur neg. Elektrizität besitzt, daß er in pos. Ionen und Abspaltung neg. Ionen oder gar Elektronen übergehen könnte (Nichtelektrolyte).

Das Wesentliche der hier entw. Anschauung ist, daß pos. Elektrizität nur mit Materie beweglich, ja vielleicht im unitarischen Sinne als Mangel an neg. aufzufassen ist.

Geschmolzene Salze. — Das Leitv. geschmolzener Salze ist wiederum Gegenstand versch. Untersuchungen gewesen. Eine, wie es scheint, genauere Bestimmung haben R. Lorenz und H. F. Kalmus[1] ausgeführt und dabei auch die Methode der Bestimmung näher erörtert. Da die geschmolzenen Salze 10 bis 100 mal besser leiten als ihre Lsgg., so wurden die blanken Platinelektroden durch eine Kapillare voneinander getrennt. Ferner wurde auf gute Isolierung geachtet, was bei den hohen Tempp. von Wichtigkeit ist. In den folgenden Tabellen bedeutet t die Temp., x das spez. Leitv. und Δx die Änderung dieses Leitv. bei einer Temp-erhöhung um 10°.

t	x	Δx	t	x	Δx
		Kaliumnitrat.			
333	0,6060	0,0394	373	0,7320	0,0280
343	0,6454	0,0305	383	0,7600	0,0280
353	0,6759	0,0287	393	0,7880	0,0280
363	0,7040	0,2080	403	0,8160	0,0280
			413	0,8440	

1) Z. physik. Chem. 59. 17.

Digitized by Google

t	x	Δx	t	x	Δx
		Natriumnitrat.			
308	0,965	0,057	368	1,239	0,044
318	1,022	0,043	378	1,283	0,044
328	1,065	0,043	388	1,327	0,044
338	1,108	0,043	398	1,371	0,045
348	1,151	0,044	408	1,416	0,045
358	1,195	0,044	418	1,461	
		Kaliumbichromat.			
397	0,1959	0,0239	457	0,3109	0,0182
407	0,2198	0,0183	467	0,3291	0,0182
417	0,2381	0,0182	477	0,3473	0,0182
427	0,2563	0.0182	487	0,3655	0,0182
437	0.2745	0,0182	497	0,3837	0.0182
447	0,2927	0.0182	507	0,4019	
		Bleichlorid.			
498	1,395	0,083	558	1,738	0,045
508	1,478	0,066	568	1,783	0,043
518	1,544	0,052	578	1,826	0,040
528	1,596	0,049	588	1,866	0.038
538	1,645	0,047	598	1,904	0,037
548	1,692	0,046	608	1,941	
		Bleibromid.			
372	0,5397	0,0718	442	0,8239	0,0331
382	0,6115	0,0364	452	0,8570	0,0330
392	0,6479	0,0363	462	0,8900	0,0320
402	0,6842	0,0360	472	0,9220	0,0310
412	0,7202	0,0355	482	0,9530	0,0305
422	0,7557	0,0343	492	0,9835	
432	0,7900	0,0339			

Ein wichtiges Problem wurde zwischen K. Arndt[1] und R. Lorenz[2] diskutiert. Arndt zieht aus der Konstanz des Produktes von Leitf. und Zähigkeit einer Schmelze von Natriummetaphosphat in Borsäureanhydrid den Schluß, daß das gelöste $NaPO_3$ vollständig diss. ist. Es ist p der Prozentgehalt der Schmelze an Natriummetaphosphat, η die Zähigkeit in c-g-s-Einheiten und Λ die Äqu-leitf. bei 900°.

p	100%	50%	5%	0,5%
η	1,5	4,5	47,3	110
Λ	49,5	16,4	1,55	0,67
$\eta \cdot \Lambda$	74,3	73,8	73,3	73,7.

1) Berl. Ber. **40**. 2937, 3612. 2) Ib. **40**. 3308, 4378.

Digitized by Google

Die Leitf. ist also umgekehrt proportional der Zähigkeit. Auf gleiche Zähigkeit umgerechnet, ist die Äqu-leitf. unabhängig von der Konz. Arndt zieht daraus den Schluß, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat vollständig diss. ist. Arndt überträgt die Annahme nun sofort auf die Schmelzen von KCl, NaCl und andere Salze, die aus einwertigen Ionen bestehen. Hierfür spricht seiner Meinung nach auch der geradlinige Verlauf der Leitf. mit der Temp. bei diesen Schmelzen, während er bei den Salzen mehrwertiger Metalle erst bei höherer Temp. geradlinig wird, so daß man beim Schmelzpunkt auf unvollständige Diss. schließen muß, die erst bei höheren Tempp. vollständig wird. R. Lorenz wendet hiergegen ein, daß die Konstanz des Produktes $\eta \cdot \Lambda$ auch durch jeden beliebigen Diss-grad, der nur die Eigenschaft besitzt, konstant zu bleiben, erklärt wird. Andererseits kann die Konstanz von $\eta \cdot \Lambda$ auch dadurch erklärt werden, daß eine teilweise Umsetzung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lsg-mittel stattfindet. Schließlich wendet Lorenz noch ein, daß bei vollständiger Diss. jedes Ion eine Bew. aufweisen muß, die seiner inneren Reibung umgekehrt proportional sein muß, so daß der Ausdruck $(u + v) \cdot \eta$ bei versch. geschmolzenen Salzen denselben Wert haben muß, was aber nach seinen Versuchen beim KNO_3, $NaNO_3$, $NH_4 \cdot NO_3$ und $KClO_3$ durchaus nicht der Fall ist. Lorenz zieht zum Schluß aus seinen Versuchen den Schluß, daß der Diss-grad von KNO_3 und $NaNO_3$ sich mit der Temp. nicht bedeutend ändert, ohne daß man aber sagen kann, wie groß er ist.

Den ersten Einwand Lorenz' entkräftet Arndt durch den Hinweis auf seine Feststellung, daß der Diss-grad des $NaPO_3$ in B_2O_3 sich mit der Verd. nicht ändert. Eine Rk. zwischen Lsg-mittel und gelöstem Stoff in der Weise, daß beim Verdünnen die Zunahme von λ durch eine Abnahme von η ausgeglichen würde, hält er für unwahrscheinlich. Auch den dritten Einwand, daß bei vollständiger Diss. die Leitf. genau umgekehrt proportional der inneren Reibung wäre, bestreitet er wohl nicht mit Unrecht. Lorenz hält indessen seine Einwände völlig aufrecht.

Nachdem R. Lorenz und G. Fausti[1] vor einiger Zeit eine kurze Mitteilung über die Bestimmung von Überführungszahlen in Gemischen von geschmolzenen Salzen gebracht hatten, bringen R. Lorenz und W. Ruckstuhl[2] jetzt einen weiteren Beitrag zu diesem Problem. Um die Schmelze an den Elektroden von der übrigen

1) Z. f. Elektroch. **10**. 630 (1904).
2) Z. angew. Chem. **52**. 41.

Digitized by Google

Schmelze, die als Mittelraum diente, abzutrennen, wurden Tonzellen als Diaphragmen benutzt, so daß das Gewicht der Elektrolyte vor und nach der Elektrolyse ermittelt werden konnte. Die Diaphragmen befanden sich in einem Porzellanbecher, der in einem elektrisch geheizten Thermostaten für höhere Tempp. stand. Als Elektrolyt wurden Gemische von Bleichlorid und Kaliumchlorid verwendet, deren Schmelzdiagramm von den Vff. schon früher[1] bestimmt worden war. Als Elektroden dienten reine Kohlenstäbe. Die vorhandenen Fehlerquellen, wie Verdampfung, Imprägnierung der porösen Wände mit dem Elektrolyten, wurden möglichst eliminiert.

Als Beispiel sei folgender Versuch angegeben, der mit dem äquimol. Gemisch von $PbCl_2 + KCl$ ausgeführt wurde. Dieses Gemenge erfordert 78,83 % $PbCl_2$, während die angewandte Mischung nach der Analyse 78,89 % $PbCl_2$ enthielt. „Dauer der Elektrolyse 20 Minuten. Stromstärke 1 Ampere. Temp. 415 $\pm$ 2°. Die Imprägnation erforderte 2 Stunden. Die Verdampfung ergab sich für 20 Minuten bei ruhenden Elektroden zu 0,4519 g. Die in zwei gleichzeitig eingeschalteten Kupfercoulometern ausgeschiedenen Mengen Kupfer betrugen 0,3995 und 0,3996 g, Mittel = 0,39955 g. Dieser Menge Kupfer sind äqu.: 1,2998 g Pb, 0,4919 g K und 0,4454 g Cl_2. Die ausgeschiedene Menge Blei betrug 1,2974 g. Dies ergibt im Vergleich zum theoretischen Werte eine Stromausbeute von 99,83 %. Gewicht des kathodischen Elektrolyten einschließlich Imprägnation und Zelle vor der Elektrolyse: 46,4616 g, nicht imprägnierte Zelle leer: 16,6687 g. Die Differenz dieser beiden im Betrage von 29,7929 g ergibt das Gewicht der Schmelze + Imprägnation im Kathodenraum vor der Elektrolyse. Das Gewicht des kathodischen Elektrolyten einschließlich Imprägnation, Zelle und Bleiregulus wurde zu 45,8325 g gefunden. Davon ab das Gewicht der leeren nicht imprägnierten Zelle ergibt 29,1638 g. Hierzu das Gewicht der durch die Kohle absorbierten Schmelze im Betrage von 0,0389 g addiert und gleichzeitig der Bleiregulus im Betrage von 1,2974 g subtrahiert, ergibt 27,9053 g als Gewicht der Schmelze + Imprägnation im Kathodenraum nach der Elektrolyse. Die Analysen der Schmelzen ergaben: vor der Elektrolyse 17,5062 g Pb durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhalten, 8,9780 g Cl_2 durch Titration. Hieraus berechnet sich 3,2899 g K. Nach der Elektrolyse wurden gefunden 15,9091 g Pb, 8,5524 g Cl_2. Daraus berechnet sich 3,4310 g K. Die Verdampfung beträgt, wie oben bemerkt, 0,4519 g. Der korrigierte Wert der

1) Z. angew. Chem. **51**. 71 (1906); dieses Jahrb. **13**. 92.

Digitized by Google

Schmelze nach der Elektrolyse wird gefunden, indem man diese Zahl zu dem Gewichte der Schmelze hinzufügt. Dies ergibt 28,3572 g. In dieser Schmelze sind nach den soeben angeführten Analysen aber enthalten: 16,1660 g Pb, 3,4866 g K und 8,6960 g Cl_2." Berechnet man nun aus diesen Zahlen nach der bekannten Hittorfschen Methode die Überführungszahl des Kaliums, so ergibt sie sich zu 0,40. Bei einem anderen Versuche wurde 0,43, also im Mittel 0,415 gefunden. Aus der Tatsache, daß der Pb-Verlust im Kathodenraum größer ist als die ausgeschiedene Menge, läßt sich mit Sicherheit auf die Existenz eines komplexen Bleiions im Schmelzflusse schließen. Es ist wahrscheinlich, daß mehrere komplexe Bleiionen vorhanden sind und daß ein Teil des Pb gleichzeitig als Kation fungiert. Dann aber läßt sich die Überführungszahl des Pb nicht auf die gewöhnliche Weise berechnen. In folgender Tabelle ist der Ausdruck $\frac{v}{a} = \frac{\text{Pb-Verlust}}{\text{Ausgeschiedene Menge}}$ angegeben. Er hat folgende Bedeutung: Man denke sich das Pb in der Schmelze sowohl als Kation als auch als im Anion vorhanden. Angenommen, es würde bei der Elektrolyse genau soviel Pb als Komplexion auswandern, wie es als Kation einwandert, so würde in diesem Falle die Konz. des Kathodenraumes am Pb durch nichts geändert, als durch Absch., und der Koeff. ist dann gleich 1. Ist die Auswanderung größer als die Einwanderung, so die der Koeff. > 1, und umgekehrt < 1.

Nr.	Gew.-% $PbCl_2$	a	m_1	m_2	v	$\frac{v}{a}$
1	95,72	1,3005	36,4561	35,5145	0,9416	0,7240
2	88,04	1,2495	28,0543	26,9431	1,1112	0,8893
3	78,89	1,2998	17,5062	16,1660	1,3402	1,0311
4	78,64	1,2840	16,3220	14,9801	1,3419	1,0451
5	64,83	1,2978	15,6383	14,1745	1,4638	1,1279
6	47,83	1,2629	12,5315	10,5109	2,0206	1,5999

Es bedeutet hier a die ausgeschiedene Menge Pb, m_1 die Pb-Menge im Kathodenraum vor und m_2 dieselbe nach der Elektrolyse, v Pb-Verlust des Kathodenraumes. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Komplexbildung für Pb in der Richtung auf das reine $PbCl_2$ abnimmt, in der Richtung auf das reine KCl aber zunimmt.

C. Dölter[1] hat versucht, die Diss. geschmolzener Silikate festzustellen, und hat daher Leitf-messungen sowohl an festen wie auch an geschmolzenen Silikaten vorgenommen. Die Leitf. der Silikate

1) W. Mon. 28. 1313.

Digitized by Google

ist vorwiegend von der Temp. abhängig. Bei genügender Temp-steigerung werden Silikate, die im festen Zustande viele 1000 Ω Wid. zeigen, fast ebenso leitend wie verd. Salzlsgg. Ein Vergleich der Silikate untereinander ergibt, daß der Wid. bei hohen, allerdings sehr versch. Tempp. ziemlich klein und für alle nahezu gleich wird. Um daher einen richtigen Vergleich zu erziehen, müssen die Widd. untereinander bei bestimmten Tempp. unter oder über dem Schmelzpunkt verglichen werden.

Der Schmelzpunkt ist entweder ein Knickpunkt für die Temp-Wid-kurven oder es findet in seiner Nähe ein allmähliches Umbiegen statt. Allerdings ist immerhin zu beachten, daß die Leitf. der festen Pulver nicht genau bestimmt ist und daher die Kurve erst vom Momente des Zusammenbackens an gültig ist.

Wichtiger ist der Übergang aus dem flüssigen Zustand in den kristallinen, welcher aber nur dort vollständig eintritt, wo, wie bei Augit, das Kristallisationsvermögen sehr groß ist. Man sieht aber stets bei den Abkühlungskurven entweder einen scharfen Knick, sobald Kristallisation eintritt, oder ein allmähliches Einbiegen, wenn neben Kristallen sich viel Glas bildet. Wo jedoch eine Schmelze ganz amorph erstarrt, ist ein mehr oder weniger geradliniges Kurvenstück zu beobachten und die Steigerung dieser Geraden ist eine ganz allmähliche wie beim Orthoklas.

Erstarrt ein Körper vorwiegend glasig, so zeigt die Temp-Leitv-kurve keinen Knick; das beweist, daß die Bew. der Ionen allmählich abnimmt. In diesem Falle dürfte die Diss. im flüssigen und im starr-isotropen Zustande wohl keinen bedeutenden Unterschied aufweisen. Wo jedoch beim Erstarren Kristallisation stattfindet, wird die Kurve einen scharfen Knickpunkt haben. Bei halbglasiger Erstarrung ist der Knickpunkt weniger deutlich. Im festen Zustande ist dann das Leitv. nur ein geringes, vielleicht ist die Diss. eine geringe, jedenfalls ist die Bew. der Ionen sehr klein.

Die Erhöhung der Leitf. bei Temp-steigerung kann abhängen 1. von der Erhöhung des Diss-grades, 2. von der Erhöhung der Ionenbew., also von der Bewegungsgschw.

Für Silikate gibt es noch keine sichere Methode, um den Einfluß der beiden Faktoren festzustellen.

Die Silikate mit scharfem und jene mit nicht scharfem Schmelzpunkte unterscheiden sich auch durch den Verlauf der Leitv-kurve. Wenn ein Stoff unterhalb des Schmelzpunktes rasch kristallin erstarrt, so ist die Abnahme der Leitf. eine sehr prägnante. Die Kurve zeigt eine scharfe Richtungsveränderung. Hier ist also wohl

Digitized by Google

die Ionenbew. maßgebend. Im kristallinen Zustande sind die Ionen weit weniger beweglich als im amorphen, oder ihre Wanderungsgschw. ist unendlich klein. Im Kristall können die Ionen nicht so wandern wie im amorphen Zustande.

Legierungen. — Der Leitf. der Legierungen ist mehrfach Aufmerksamkeit geschenkt worden. R. Schenck[1] hat versucht, die Elektronentheorie darauf anzuwenden. Wenn sich in einer Legierung Mischkristalle gebildet haben, so ist das Leitv. kleiner, als sich nach der Mischungsregel aus den Leitff. der Komponenten berechnet. Die Wärmeleitf. wird durch das gelöste Metall weniger stark als die elektrische Leitf. erniedrigt. Schenck nimmt daher an, daß sich an der Wärmeleitung Moleküle und Elektronen, an dem elektrischen Leitv. aber nur Elektronen beteiligen. In Analogie mit den Erscheinungen in Gasgemischen ist es wahrscheinlich, daß die innere Reibung in dem System Molekül + Elektronen erhöht und dadurch die elektrische Leitf. vermindert wird. Vf. vergleicht die Leitf-quotienten für reines Metall und Legierungen und berechnet die Zahl der Elektronenäquivalente pro Liter Legierung. Für das Manganin erhält er so eine ebenso große Zahl, wie sie Drude aus optischen Versuchen abgeleitet hat. Durch Auflösen eines Metalles in einem andern wird demnach dessen Elektronenzahl nicht wesentlich erniedrigt. Dieser Schluß läßt sich auch aus dem Verhalten von Thermokräften von Cu-Legierungen gegen Cu ziehen. Schenck hält es demnach für wahrscheinlich, daß die Verminderung der elektrischen Leitf. der Legierungen auf eine Erhöhung der Reibung der Elektronen zurückzuführen ist.

Rayleigh und später Liebenow hatten die Verminderung der Leitf. durch das Auftreten von Peltiereffekten zu erklären gesucht. Nach R. S. Willows[2] müßte der Wid. für raschen Wechselstrom geringer als für Gleichstrom sein, weil sich beim zweiten Stromstoß die angelegte Spannung und die durch den ersten Stromstoß erzeugte Gegenkraft addieren. Bei der experimentellen Prüfung konnte Willows jedoch keine Abhängigkeit des Wid. von der Wechselzahl finden.

Den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitf. und Konstitution der Legierungen hat W. Gürtler[3] näher beleuchtet. Er untersucht im ganzen 25 vollständige binäre Legierungsreihen und eine

1) Physik. Z. **8**. 239; cf. auch Z. f. Elektroch. **13**. 445.
2) Phil. Mag. (6) **12**. 604 (1906); Physik. Z. **8**. 173.
3) Z. anorg. Chem. **51**. 397 (1906).

Digitized by Google

große Anzahl unvollständiger und stellt folgende Gesetze auf. 1. Diejenigen Legierungen, deren elektrische Leitf. eine lineare Funktion der Vol-konz. der beiden Legierungsbildner ist, besitzen keine merkliche (0,05 %) Mischbarkeit im festen Zustande, und umgekehrt. 2. Die elektrische Leitf-kurve derjenigen Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, verläuft zwar auch kontinuierlich von der einen Komponente zur andern, hat jedoch ein tiefes Minimum und erreicht die elektrischen Leitf-werte der reinen Komponenten in sehr steilem Anstiege, so daß bei geringer Konz. einer Komponente im Mischkristall ein weiterer Zusatz eine ungleich stärkere Erniedrigung hervorruft als derselbe bei höherer Konz., und umgekehrt. 3. Bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande gilt zwischen den Konzz. der gesättigten Mischkristalle das Gesetz 1 wie zwischen reinen Komponenten; zwischen den reinen Metallen und den gesättigten Mischkristallen gilt das Gesetz 2. 4. Existieren in einer Legierungsserie zweier Metalle m Verbb., so läßt sich das Zustandsdiagramm in $m+1$ einzelne binäre Diagramme zerlegen. Die elektrische Leitf. ist dann in jedem einzelnen System den Gesetzen 1 bis 3 unterworfen, wie bei reinen Metallen. 5. Die elektrische Leitf. in einem System kann niemals höher sein, als die gerade Verb-linie der Komponenten angibt. (Schon von Matthiessen angegeben.)

Unter Benutzung dieser Gesetze kann man aus einer exakten Leitf-kurve die Konstitution einer Legierungsreihe bei der betreffenden Temp. ablesen.

Die von Liebenow aufgestellte Behauptung, daß Verbb. in einer Legierungsreihe sich durch eine scharfe Spitze in der Leitf-kurve stets verraten müßten, hat sich in dieser Allgemeinheit nicht bestätigt. Aus dem Fehlen einer Spitze kann man nicht auf die Abwesenheit an Verbb. schließen, wohl aber aus dem Vorhandensein einer Spitze mit unbedingter Sicherheit auf die Existenz einer Verb. an der betreffenden Stelle.

Es tritt manchmal der Fall ein, daß in einer Reihe von Mischkristallen sich einer findet, welcher ohne Änderung seiner Zus. schmilzt und kristallisiert. Es liegt dann nahe, solche Kristalle als Verbb. anzusprechen. Gerade in diesem Falle, d. h. bei der Existenz von Mischkristallreihen nach beiden Seiten hin, muß dann aber eine solche Verb., wenn sie wirklich als Legierung anzusehen ist, eine scharfe Spitze der elektrischen Leitf-kurve zeigen. Hier begegnen wir also einem neuen Kriterium für den Begriff der Verb. gegenüber dem homogenen unverändert schmelzenden Mischkristall.

Digitized by Google

In einer zweiten Abhandlung[1] untersucht Gürtler den Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Temp-koeff. der Leitf. Ganz allgemein läßt sich sagen: Es besteht mit wenigen Ausnahmen Proportionalität zwischen den Leitff. der versch. Legierungen zweier Komponenten und den zugehörigen Temp-koeff., auch dann, wenn Mischkristalle und Verbb. in beliebiger Ausdehnung und Anzahl vorliegen. Ausnahmslos entspricht die Gestalt der Kurven des Temp-koeff. genau der Gestalt der Kurve der Leitf. Durch diese Gesetzmäßigkeiten gelangt man zu den vorher gegebenen Zusammenhängen zwischen der Konstitution und der Leitf. der Legierungen zu solchen auch zwischen der Konstitution und dem Temp-koeff. der Leitf. Aus den Kurven der Temp-koefff. lassen sich ebenso entsprechend den Knicken die Konzz. der gesättigten Mischkristalle und der Verbb., aus dem geradlinigen oder stark gekrümmten Verlauf der einzelnen Kurvenstücke das Vorhandensein zweier oder nur einer Kristallart erkennen, wie aus den Kurven der Leitff. selbst.

Von theoretischen Gesichtspunkten aus beansprucht wohl das meiste Interesse das Ergebnis, daß der in Mischkristallen durch die Ggw. ungleichartiger Molekeln oder Atome hervorgerufene Wid. keinerlei Abhängigkeit von dem ursprünglichen Wid. der betreffenden Legierung, wie er sich nach der Mischungsregel ergibt, zeigt, sondern unabhängig von der Temp. auch beim absoluten Nullpunkte unvermindert besteht, obwohl den Komponenten des Mischkristalles an sich ein Wid. bei dieser Temp. nicht mehr zukommt.

Weniger eingehend als W. Gürtler haben sich N. S. Kurnakow und S. F. Żemczużny[2] mit der elektrischen Leitf. der Legierungen beschäftigt. Auch sie kommen zu dem Satze, daß bei der Bildung fester Metalllsgg. eine Verminderung der elektrischen Leitf. stattfindet und daß diese Leitf-Konz-kurve stetig ist und ein Minimum besitzt.

Überführungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten. — Eine eingehende und vortreffliche Kritik der Theorie der unabhängigen Ionenbeww. und der Grenzwerte Λ_0 des Äqu-leitv., sowie der Überführungszahlen so verd. Lsgg. hat Fr. Kohlrausch[3] gebracht und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen. Es seien die Anionen a und a' und die Kationen k und k' gegeben, deren vier Salzen ak, ak', $a'k$ und $a'k'$ die Äqu-leitv. Λ_1, Λ_2, Λ_3 und Λ_4 entsprechen. Bei starken Salzen aus einwertigen Ionen genügen die Λ_0 der Forde-

1) Z. anorg. Chem. **54**. 58; cf. dazu auch noch Z. f. Elektroch. **13**. 443.
2) Ib. **54**. 149.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 333.

Digitized by Google

rung $\Lambda_1 - \Lambda_2 = \Lambda_3 - \Lambda_4$, denn die Unstimmigkeiten übersteigen die empirische Unsicherheit nicht. Es seien ferner die Überführungszahlen der Anionen n_1, n_2, n_3 und n_4. Dann ist für diese Salze auch die Gleichung $n_1 \cdot \Lambda_1 = n_2 \cdot \Lambda_2$ befriedigend erfüllt. Eine Prüfung der Überführungszahlen in sich selbst nach der Gleichung

$$\frac{n_1}{1-n_1} \cdot \frac{n_4}{1-n_4} = \frac{n_2}{1-n_2} \cdot \frac{n_3}{1-n_3}$$

gestattet das einseitige und dürftige Material nicht. Diese Resultate scheinen die Annahme zu rechtfertigen, daß in unendlicher Verd. die Elektrolyte vollkommen diss. sind und daß jedes Ion mit einer ihm eigentümlichen Bew. auftritt. Für 18° gibt Kohlrausch folgende Tabelle.

Cs	68	Li	33,4	Br	67,0	NO_3	61,7
Rb	67,5	Ag	54,3	Cl	65,5	ClO_3	55,0
K	64,6	Tl	66,0	F	46,6	JO_3	33,9
Na	43,5	J	66,5	SCN	56,6	H	315

Die Prüfung der aufgestellten Ionenbeww. an sämtlichem Beobachtungsmaterial ersieht man aus folgender Tabelle, in welcher die eingeklammerten Zahlen keine Prüfung enthalten, weil eines der Ionen nur einmal beobachtet ist.

n (Anion)	KCl	NaCl	LiCl	KBr	NaBr	$AgNO_3$
Beobacht.	0,503	0,604	0,664	0,505	0,605	0,530
Berechn.	0,503	0,601	0,662	0,509	0,606	0,532

Λ_0	CsCl	RbCl	KCl	NaCl	LiCl	TlCl	KBr
Beobacht.	133,5	133,0	130,0	108,9	98,9	131,4	132,2
Berechn.	(133,5)	(133,0)	130,1	109,0	98,9	131,5	131,6

Λ_0	KJ	KF	NaF	TlF	KSCN	KNO_3	$NaNO_3$
Beobacht.	131,1	111,3	90,1	112,5	121,2	126,5	105,3
Berechn.	(131,1)	111,2	90,1	112,6	(121,2)	126,3	105,2

Λ_0	$LiNO_3$	$AgNO_3$	$TlNO_3$	$KClO_3$	KJO_3	$NaJO_3$	$LiJO_3$
Beobacht.	95,2	115,8	127,7	119,6	98,4	77,4	67,4
Berechn.	95,1	116,0	127,7	(119,6)	98,5	77,4	67,3

Die Übereinstimmung ist also vortrefflich.

Bei den Salzen aus zwei- und einwertigen Ionen unterliegt die Ableitung von Λ_0 Unsicherheiten von reichlich $^1/_2$ %. Das bisherige Beobachtungsmaterial läßt noch zahlreiche Lücken. Die Λ_0 und ebenso die n stimmen, je in sich verglichen, in den wenigen verfügbaren Beispielen mäßig. Aus den ebenfalls nicht zahlreichen Kombinationen von Λ_0 und n berechnen sich die Beww. der einwertigen Ionen um etwa 2 % größer als aus ihren Salzen miteinander, ein Betrag, der Bedenken veranlaßt. Ein gewichtiges weiteres Bedenken bei den Elektrolyten von dieser Struktur kann man in den neuesten

Digitized by Google

Überführungsmessungen an sehr verd. Schwefelsäure von H. Jahn[1] finden, wo ein ganz anderes, mit der Theorie einstweilen unvereinbares Verhalten gefunden wird, als man nach den etwas stärkeren Lsgg. erwartete. Diese Umstände sprechen dagegen, daß man zurzeit ein System von Ionenbeww. aufzustellen sucht, in welches man die zweiwertigen und die einwertigen Ionen mit gleichem Gewicht einführt. Es erscheint vielmehr ratsam, die vortreffliche Übereinstimmung innerhalb der einwertigen Ionen bestehen zu lassen und zu praktischen Zwecken sich bei den zweiwertigen Ionen auf Zahlen zu beschränken, welche man als Näherungswerte an die einwertigen Ionen anschließt, indem man die Unstimmigkeiten so gut als möglich ausgleicht. Für die Ionenbeww. der zweiwertigen Ionen empfiehlt Kohlrausch folgende Werte:

$^1/_2$(Ba	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Pb	Cu	SO_4	C_2O_4)
55	51	51	45	46	46	61	46	68	63

Die bleibenden Fehler übersteigen bei Anwendung dieser ausgeglichenen Werte in Λ_0 selten 1 %, in den Überführungszahlen freilich beim $CuSO_4$ 0,02.

In den Salzen aus zweiwertigen Ionen treten die Unsicherheiten und die Abweichungen von der Theorie, die sich hier soeben gezeigt haben, in vergrößertem Maße auf.

Fr. Kohlrausch schließt seine lesenswerte Abhandlung mit folgenden Erwägungen: „Die Ursache der Widersprüche kann im Experiment oder in der Theorie gesucht werden. Daß die gemessenen Überführungszahlen oder Leitv. hinreichend fehlerhaft wären, um die Abweichungen zu erklären, wird man kaum annehmen dürfen. Dagegen könnte in der Extrapolation, bei den Überführungen von etwa $^1/_{200}$ n und bei den Leitv. von $^1/_{10000}$ n bis auf Null, da man sie nur empirisch nach dem in den Lsgg. beobachteten Gange ausführen kann, ein Fehler liegen; doch möchte ich diesen in beiden Fällen nicht für ausreichend groß erachten.

Sodann sind die fremden Bestandteile des Wassers zu erwägen: In den Überführungsversuchen wird man annehmen dürfen, daß, eine angemessene Kontrolle des Wassers vorausgesetzt, auch in den verdünntesten Lsgg. die Stromleitung durch die Fremdkörper einige Zehntel Prozent des ganzen Stromes niemals überschritten hat. Hingegen steigt dieser Bruchteil in den stärksten Verdd., deren Leitff. gemessen wurden, auf etwa 10 %. Wenn nun auch angenommen werden darf, daß die der Elimination zugrunde liegende Superposition

1) Dieses Jahrb. **14**. 278.

Digitized by Google

beider Teile der Ordnung nach zutrifft, so ist doch der Grad der Genauigkeit nicht festzustellen. Deswegen lege ich Gewicht darauf, daß bei den Salzen aus einwertigen Ionen der Grenzwert Λ_0, aus stärkeren Konzz. ermittelt, dem nur aus den schwächsten abgeleiteten sehr nahe kommt.

Letzteres trifft jedoch bei den Verbb. aus zwei- mit einwertigen Ionen nicht in gleichem Maße zu; bei denen aus zwei zweiwertigen endlich fehlt es ganz an dieser Kontrolle.

Daher muß man, auch wenn ein innerer Grund dafür nicht zu präzisieren ist, die Möglichkeit im Auge behalten, daß in den letzteren Fällen die Anwesenheit mehrwertiger Ionen dem Wasser eine andere Rolle in der Stromleitung zuteilt.

Ein derartiger Umstand würde die Theorie vollkommener Diss. in unendlicher Verd. nicht notwendig beeinflussen; hier könnten die Einzelionen des Salzes und der Fremdkörper (und der kleine Bruchteil aus dem Wasser selbst) ganz unabhängig voneinander sein. In den kleinen, aber endlichen Konzz. des Experimentes jedoch kann es anders liegen, so daß die Annäherung an den Zustand Null in den allerletzten Stadien anders verlaufen würde, als aus den beobachteten Zuständen vorausgesehen wird.

Betrachten wir die Einwände gegen das Beobachtungsmaterial als hinfällig, so ist nun bezüglich der mehrwertigen Ionen die Theorie zu kritisieren. Dergleichen habe ich bereits in den ersten Betrachtungen[1] über unabhängige Ionen getan, z. B. mit den Worten: „man wird also den wandernden Atompaaren H_2, K_2 usw. eine andere Bew. zuschreiben müssen, als den einzelnen Atomen.“ Seit den Arrheniusschen Konsequenzen habe ich diese Ansicht aber fallen gelassen, und auch heute finde ich, das Faradaysche Gesetz als allgemein gültig angenommen, kein Hindernis gegen die Annahme, daß Ionen, aus mehrwertigen oder aus einwertigen Molekülen entstanden, in unendlicher Verd. gleich beschaffen seien; bewiesen aber ist die Annahme nicht. Gilt sie nicht oder gilt sie etwa nur als Annäherung, so gilt auch die unabhängige Ionenbew. im Wasser nicht oder nur angenähert. Vielleicht führen die interessanten neueren Erfahrungen an nicht wässerigen Lsgg. zur Klärung der Frage.

Einen weiteren Einwand gegen die Theorie wüßte ich nicht zu erheben. Ist er hinfällig, so bleibt kaum etwas anderes übrig als anzunehmen, daß die bisherige empirische Ableitung der Zustände

1) Gött. Nachr. 1877. 188.

Digitized by Google

in unendlicher Verd. bei den mehrwertigen Elektrolyten Fehler enthält, sei es in den Äqu-leitv., sei es in den Überführungszahlen."

Fr. Kohlrausch nimmt in seiner kritischen Untersuchung wiederholt Bezug auf eine Arbeit K. Druckers[1] über die Bew. von Ionen in Wasser, in welcher er die besten vorhandenen Überführungszahlen mit dem Leitf-werte Λ_0 kombiniert, und aus den resultierenden Einzelbeww. unter Berücksichtigung der je nach den experimentellen Grundlagen geschätzten Zuverlässigkeit das Mittel wählt. Als Grenzwert wird gewählt die experimentell für die Verd. von 10000 l pro Äq. gefundene Zahl, weil Drucker vermutet, daß bei dieser Verd. sicher bei Salzen einwertiger Ionen, nahezu bei Salzen mit zweiwertigen Ionen der Zustand vollkommener Diss. praktisch erreicht ist und andererseits die bei hohen Verdd. unvermeidlichen Fehler (Wasserunreinheit, Hydrolyse usw.) noch nicht merklich ins Gewicht fallen. Die Beww. Druckers weichen von den soeben angegebenen Kohlrauschs hier und da um Kleinigkeiten ab.

Eine andere Grundlage der Kohlrauschschen Kritik ist eine hinterlassene Abhandlung von H. Jahn[2] über die Wanderungs-gschw. der Ionen in verd. Lsgg., welche nach der schon früher dargelegten Methode bestimmt worden waren. In den folgenden Tabellen bedeutet V das in Litern gemessene Vol. der Lsg., welches ein g-Mol-gewicht des jeweiligen Elektrolyten gelöst enthält, und u_k die Überführungszahl des Kations.

Salzsäure.

0°	V	8,32	15,63	31,46	62,54	94,02	127,14	157,42
	u_k	**0,833**	**0,839**	**0,840**	**0,845**	**0,847**	**0,845**	**0,848**
18°	V	—	—	31,13	60,22	89,57	121,1	151,4
	u_k	—	—	**0,835**	**0,833**	**0,832**	**0,834**	**0,833**
30°	V	8,55	15,82	33,86	60,18	97,60	129.16	162,73
	u_k	**0,814**	**0,820**	**0,819**	**0,818**	**0,817**	**0,818**	**0,815**

Natriumchlorid.

0°	V	8,48	13.68	29.57	59,69	87,7	116,59	148,56
	u_k	**0.385**	**0,386**	**0,387**	**0,387**	**0,387**	**0.388**	**0.388**
18°	V	8,48	13,73					
	u_k	**0,395**	**0,395**					
30°	V	8,40	15,85	32.81	61,73	95,43	115,56	144,94
	u_k	**0,403**	**0,404**	**0,403**	**0,404**	**0,404**	**0.405**	**0.405**

1) Z. f. Elektroch. **13**. 81.
2) Z. physik. Chem. **58**. 641.

Digitized by Google

Ammoniumchlorid.

0°	V	29,4	60,5	89,2	120,0
	w_k	**0,487**	**0,489**	**0,490**	**0,490**
18°	V	29,43	59,69	88,67	119,14
	w_k	**0,490**	**0,491**	**0,492**	**0,493**
30°	V	29,51	59,42	87,74	120,39
	w_k	**0,494**	**0,495**	**0,495**	**0,496**

Kaliumchlorid.

0°	V	4,95	10,06	19,9	30,0	60,0	90,0	120,0	150,0
	w_k	**0,491**	**0,491**	**0,491**	**0,491**	**0,493**	**0,494**	**0,494**	**0,495**
18°	V	5,0	10,0	22,6					
	w_k	**0,494**	**0,495**	**0,493**					
30°	V	5,0	10,0	19,8	30,6	59,9	90,6	120,0	148,0
	w_k	**0,496**	**0,498**	**0,498**	**0,499**	**0,499**	**0,499**	**0,498**	**0,498**

Silbernitrat.

30°	V	2,01	4,02	8,09	14,75	30,3	60,7	91,0	120,6	151,8
	w_k	**0,481**	**0,485**	**0,480**	**0,475**	**0,482**	**0,482**	**0,482**	**0,481**	**0,482**

Bariumchlorid.

0°	V	60,563	118,5	179,5	239,5	295,4
	w_k	**0,573**	**0,566**	**0,562**	**0,563**	**0,562**
30°	V	61,0	121,4	186,9	241,4	301,0
	w_k	**0,557**	**0,557**	**0,555**	**0,555**	**0,555**

Kaliumsulfat.

18°	V	30,0	59,9	112,0	179,3	238,8
	w_k	**0,488**	**0,490**	**0,495**	**0,494**	**0,494**

Natriumsulfat.

18°	V	30,1	59,8	119,0	179,4	238,0
	w_k	**0,379**	**0,387**	**0,391**	**0,391**	**0,392**

Kadmiumsulfat.

18°	V	30	62	119,8	179,6	240
	w_k	**0,369**	**0,381**	**0,386**	**0,388**	**0,387**

Magnesiumsulfat.

18°	V	29,6	58,2	117,7	176,5	137,8	297,2	
	w_k	**0,369**	**0,376**	**0,381**	**0,386**	**0,386**	**0,387**	
30°	V	29,6	59,6	120	175,8			
	w_k	**0,376**	**0,384**	**0,387**	**0,384**			

Schwefelsäure.

18°	V	8	16,2	30	60,24	123,4	181,9	192	215	256
	w_k	**0,832**	**0,824**	**0,826**	**0,824**	**0,824**	**0,824**	**0,827**	**0,843**	**0,845**
30°	V	—	—	32,4	57	120,4	166,8	206,6	215,6	247,4
	w_k	—	—	**0,805**	**0,812**	**0,814**	**0,816**	**0,830**	**0,839**	**0,838**

Die folgenden Messungen wurden in wäss.-alkoholischen Lsgg. bei 18° ausgeführt.

Digitized by Google

Salzsäure.

9,55% Alkohol	V	30	60	90	120	150
	w_k	0,854	0,852	0,851	0,847	0,844
14,59% „	V	30	60	90	120	150
	w_k	0,859	0,860	0,844	0,834	0,847
19,22% „	V	30	60	90	120	150
	w_k	0,870	0,871	0,872	0,863	0,862

Für diese Lsgg. wurde auch das Leitv. bestimmt, so daß sich für die Kationen und die Anionen das Produkt aus der Bew. und dem Diss-grad berechnen ließ.

V	w_k	$\lambda \cdot 10^6$	$\gamma \cdot \mu$	$\gamma \cdot v$
		9,55% Alkohol		
30	0,854	2743	234	40
60	0,852	2774	236	41
90	0,851	2789	238	40
120	0.847	2803	238	43
150	0,844	2813	237	44
		14,59% Alkohol		
30	0,859	2347	202	33
60	0,860	2371	204	33
90	0,844	2398	202	38
120	0,834	2415	202	39
150	0,843	2408	203	38
		19,22% Alkohol		
30	0,870	1872	163	24
60	0,871	1929	168	24
90	0,872	2089	182	27
120	0,863	2095	180	29
150	0,862	2105	181	29

Es werden also die Beww. des Anions und des Kations durch geringen Alkoholzusatz nahezu in gleichem Maße beeinflußt, denn es ist v/u bei 9,55% Alkohol 0,174 und bei 14,59% 0,177. Bei 19,22% Alkohol ist das Verhältnis aber schon 0,155.

Natriumchlorid.

8% Alkohol	V	29,5	58	89	118,6
	w_k	0,401	0,406	0,406	0,407
16% „	V	30	60	92	119,6
	w_k	0,408	0,412	0,412	0,414
20% „	V	30	60	96	
	w_k	0,415	0,417	0,416	
24,5% „	V	30	60	78	90
	w_k	0,418	0,426	0,422	0,423
33% „	V	30	60	90	
	w_k	0,422	0,425	0,427	

Digitized by Google

Kaliumchlorid.

8% Alkohol	V	29	59,4	88.7	119.4
	w_k	0,506	0,507	0,503	0,506
20% „	V	29,3	59,3	90,4	
	w_k	0,519	0,520	0,519	

Bariumchlorid.

10% Alkohol	V	29,6	58,9	88,4	117.5
	w_k	0,528	0.536	0,545	0,546
20% „	V	29	59	84,6	
	w_k	0.541	0.543	0,546	
25% „	V	29,4	58.7	88,7	
	w_k	0,549	0,551	0.551	
40% „	V	29.7	59,3	89	
	w_k	0,530	0,535	0,536	

Das Bariumchlorid verhält sich also ganz anders als die drei untersuchten binären Elektrolyten. Nicht die Überführungszahl des Kations, sondern die des Anions steigt mit steigendem Alkoholgehalte, und zwar, wie es scheint, bis zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken.

Auf Veranlassung von H. Jahn hat sich schon im Jahre 1902 M. Huybrechts[1] mit der Bestimmung von Ionengschww. beschäftigt. Da seine Ergebnisse von den Towerschen[2] für verd. H_2SO_4 abweichen, veröffentlicht er sie noch nachträglich. Er hat gefunden, daß die Überführungszahl der H_2SO_4 bei 18° für $v = 8$ bis $v = 90$ konstant 0,834, für verdünntere Lgg. aber 0,845 ist. Den Grund dieses Unterschiedes konnte er bisher nicht auffinden. Die Überführungszahl des Kations des $MgSO_4$ steigt mit wachsender Verd. Sie ist für $v = 30$ gleich 0,376 und für $v = 150$ gleich 0,387. Der Tempkoeff. der Überführungszahl ist sehr gering.

Die Überführungszahl konz. KOH als Funktion der Konz. hat G. Nordström[3] zu bestimmen gesucht, indem er die Kalilauge in zwei U-Röhren, die miteinander durch einen Glashahn verbunden waren, zwischen einer Pt-Anode und einer Ni-Kathode elektrolysierte. Nach Beendigung des Stromdurchganges wurde der Hahn geschlossen und das spez. Gewicht der Lauge in jedem U-Rohre pyknometrisch bestimmt. Die Überführungszahlen sind für die untersuchten Konzz. (5,5 bis 30,0%) nicht sehr versch. Als erste Annäherung kann der Mittelwert $(1 - n) = 0{,}224$ gebraucht werden, während Denison und Steele für eine 0,1 norm. Lauge $(1 - n) = 0{,}257$ gefunden hatten.

1) Ann. chim. phys. (8) **11**. 68.
2) J. Am. Chem. Soc. **26**. 1039.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 35.

Digitized by Google

Um größere Genauigkeit zu gewinnen, kann man $(1-n)$ als lineare Funktion des Gehaltes bestimmen und es ist dann $(1-n) = 0{,}232 - 0{,}11 \cdot \nu$, wo ν die Konz. in Mol. KOH pro Mol. H_2O ist und zwischen $0{,}017 < \nu < 0{,}14$ gilt. Zum Schluß wendet Vf. seine Ergebnisse auf den Edison-Akk. an.

Nach H. Danneel[1] erfährt jedes Ion einer Lsg. bei der Elektrolyse eine scheinbare Beschleunigung, wenn in der Lsg. Moleküle sind, die ein gleiches Ion abzuspalten vermögen. Demnach würden die Ionen eines nur teilweise diss. Salzes infolge der Anwesenheit des undiss. Moleküls eine scheinbare Bew-erhöhung erfahren. Einen Beitrag hierzu liefern A. Hantzsch und K. S. Caldwell[2] mit einer Untersuchung über den Zustand von Elektrolyten in Pyridinlsg. Pyridoniumjodid in Pyridinlsg. leitet außerordentlich viel besser als KJ, obwohl beide Salze fast gleichstark diss. sind. Daß nicht die wahre Wanderungsgeschw. des Pyridoniumions die Ursache der großen Leitf. der Pyridoniumsalze in Pyridin ist, geht auch daraus hervor, daß Methylpyridoniumjodid, also das Ion der quaternären Ammoniumbase $C_5H_5N \cdot CH_3$, in Pyridin erheblich schlechter leitet als Pyridoniumion C_5H_5NH, obgleich nach Bredig doch gerade die quaternären Ammoniumionen eine erheblich größere Ionenbew. in Wasser besitzen als die isomeren, niedriger substituierten Ionen. Ähnliche Verhältnisse wurden bei Lsgg. von K- und Na-Formiat einerseits, KCl und NaCl andererseits in Ameisensäure gemacht. Scheinbar wandert das Formiation in Ameisensäure fast doppelt so schnell als das Chlorion. Auch Acetate leiten in Essigsäure viel besser als die übrigen Salze.

Zur Erklärung dieser „abnormen“ Ionenbeww. führen die Vff. aus, daß die Ionen der betreffenden Salze teilweise chem. mit dem Lsg-mittel unter Beteiligung eines beweglichen Wasserstoffatoms reagieren. Entweder übertragen die Ammoniumkationen AmH^+ die H-Atome, welche als Träger der Elektronen anzusehen sind, auf benachbarte undiss. Aminmoleküle, oder die Anionen bilden mit den Wasserstoffatomen der benachbarten undiss. (org. oder anorg.) Säuren die undiss. Wasserstoffverb. Dadurch gehen in beiden Fällen die ursprünglich neutralen Nachbarmoleküle des Lsg-mittels in Ionen über — welche Vorgänge sich dann kontinuierlich bis zur Stelle der Entladung fortsetzen. Die Leitf. wird also in diesen Fällen nicht nur durch den physik. Vorgang der Wanderung des umzersetzten Ions durch

1) Z. f. Elektroch. **11**. 249 (1905).
2) Z. physik. Chem. **58**. 575.

Digitized by Google

die unzersetzte Fl. bewirkt, sondern durch einen chem. Vorgang vermehrt, den man sich als ein Überspringen beweglicher, bezw. geladener H-Atome vorstellen kann, und erscheint dadurch abnorm groß.

G. A. Carse und T. H. Laby hatten gefunden[1], daß die Gschww. der Ionen homologer Reihen dem linearen Durchmesser der Ionen, bezw. der dritten Wurzel aus dem Ionenvol. umgekehrt proportional sind. Dieselben Vff. prüfen diese Beziehung weiter[2] an einer größeren Anzahl org. Salze. Ist v die Gschw. und a der lineare Durchmesser des Ions, so ergab sich, daß $a \cdot v$ für die Glieder homologer Reihen konstant ist. Es ergab sich dies Produkt $a \cdot v$ bei

22 Ammonium-Ionen zu 20,2	5 Phosphonium-Ionen zu 17,6
7 Homologen des Anilins zu 18,8	2 Arsonium-Ionen zu 19,3
13 Homologen des Pyridins und Chinolins zu 20,3	2 Stibonium-Ionen zu 18,0
	Coniin und Menthylamin zu 16,5.

Dissoziations- und Affinitätskonstanten. — Unter der Annahme, daß in konz. Lsgg. von H_2SO_4 die erste Diss. $H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$ allein eintritt und von $v = 100$ an praktisch vollständig ist, hat R. Luther[3] die Konst. der zweiten Diss. $HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$ aus Leitf-messungen zu berechnen versucht. Es ergab sich, daß die Bew. des HSO_4'-Ions nahe gleich der von $^1/_2\,SO_2''$ ist, d. h. sie beträgt angenähert bei 15° 62,5, bei 18° 67 und bei 25° 78 übliche Einheiten. Die erste Diss. der Schwefelsäure $H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$ entspricht der einer sehr starken Säure. Die zweite Diss. $HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$ hat die Konst. $k = \frac{[SO_4''][H^{\cdot}]}{[HSO_4']}$ = etwa 0,013. Ein Einfluß der Temp. ließ sich nicht konstatieren. Die Diss-konst. der einbasischen Diss. der Arsensäure ist gleich $k = \frac{[H_2AsO_4'] \cdot [H^{\cdot}]}{[H_3AsO_4]}$ = etwa 0,005.

C. W. Kanolt[4] hat es unternommen, die schon hinlänglich bekannte Diss-konst. des Wassers möglichst genau zu bestimmen. Er verwendet dazu die Bestimmung der Hydrolyse des Salzes einer schwachen Base, des Ammoniaks, und einer schwachen Säure, des Diketotetrahydrothiazols $\begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ NH-CO \end{matrix}\!\!>\!S$, und die Verschiebung der Hydrolyse durch Zufügung einer der beiden Komponenten. Die Diss-konstt. der beiden Stoffe wurden durch Leitf-messungen bestimmt.

1) Dieses Jahrb. **13**. 296 (1906).
2) Cambridge Proceed. **14**. 1.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 294.
4) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1902.

Digitized by Google

Temp.	K_S des Thiazols	K_B des NH_3
0°	$0.0711 \cdot 10^{-6}$	$13{,}91 \cdot 10^{-6}$
18°	$0{,}1459 \cdot 10^{-6}$	$17{,}15 \cdot 10^{-6}$
25°	$0{,}1814 \cdot 10^{-6}$	$18{,}06 \cdot 10^{-6}$

Durch Leitf-messungen an Lsgg. des reinen Ammoniumsalzes und bei Ggw. freier Säure oder Base wurde dann die Hydrolysenkonst. des Salzes $K = \sqrt{\frac{K_w}{K_S \cdot K_B}}$ bestimmt, die sich bei 0° zu 0,0299, bei 18° zu 0,0427 und bei 25° zu 0,0500 ergab. Daraus berechnet sich dann die Diss-konst. des Wassers K_w bei 0° zu $0{,}089 \cdot 10^{-14}$, bei 18° zu $0{,}46 \cdot 10^{-14}$ und bei 25° zu $0{,}82 \cdot 10^{-14}$. Die Diss-wärme des Wassers ergibt sich dann aus der bekannten Formel $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{2} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$ bei 9° zu 14500 cal, bei 21,5° zu 14200 cal, in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

Bemerkenswert ist der Unterschied der Kanoltschen Werte von denen von Kohlrausch und Heydweiller.

Mit Hilfe von Potentialmessungen an Silbernitratkonz-ketten haben R. Abegg und A. C. Cumming[1] die Ionisation des Silbernitrats bestimmt. Die Diffusionspotentiale zwischen den beiden Elektrolyten wurden durch Zwischenschalten einer 10 n-$NH_4 \cdot NO_3$-Lsg. ausgeschaltet. Aus den Messungen ergibt sich, daß für $AgNO_3$ in dem Konz-intervall $^1/_2$ bis $^1/_{1000}$ n die aus der Leitf. in gewöhnlicher Weise berechnete Ionisation innerhalb weniger Zehntel Millivolt die Elektrodenpotentiale verlangt, welche Silberelektroden in diesen Lsgg. wirklich zeigen. Die Leitf. scheint hier also ein exaktes Maß für die Ionenkonz. zu sein, und demnach das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form nicht zu gelten.

Um die Azidität einiger Desoxyxanthine zu bestimmen, haben J. Tafel und J. Dodt[2] nach einem Vorgange von J. K. Wood[3] Methylacetat durch eine mit der äqu. Menge des Desoxykörpers versetzte Natronlauge verseift. Aus der Verseifungsgschw-konst. K des betreffenden Natronsalzes wurde dann die Diss-konst. (Aziditätskonst.) K_a berechnet. Zum Vergleich sind die Woodschen Werte K_a für die Xanthine mit angegeben.

1) Z. f. Elektroch. **13**. 18.
2) Berl. Ber. **40**. 3757.
3) J. Lond. Chem. Soc. **89**. 1831, 1839 (1906).

Digitized by Google

Substanz	Desoxykörper		Wood
	100 K	$10^{12} \cdot K_a$	$10^{12} \cdot K_a$
Xanthin	4,625	2,97	119
3-Methylxanthin . .	1,745	7,9	fehlt
Heteroxanthin . . .	—	0	40
Theophyllin	2,446	5,61	1620
Paraxanthin	—	0	2220
Theobromin	—	0	111

Aus der Tabelle erhellt erstens, daß die Desoxyxanthine wesentlich schwächere Säuren sind als die Xanthine und daß zweitens in den Desoxyxanthinen ausschließlich der Imidazolring saure Eigenschaften hat.

Die von J. K. Wood gefundenen Aziditätskonstt. versch. Ureide und Harnsäurederivate waren folgende.

Substanz	$K_S \cdot 10^7$	Substanz	$K_S \cdot 10^7$
Barbitursäure	1051,0	Oxyuracil	0,025
5-Äthylbarbitursäure . .	383,0	Allantoin	0,0117
Parabansäure	7,5	Hydantoin	0,00759
Alloxan	2,32	Methyluracil	0,00314
Phtalimid	1,09	α-Dimethyluracil . . .	0,00088
5,5-Dimethylbarbitursäure	0,73	β-Dimethyluracil . . .	0,00074
5,5-Diäthylbarbitursäure .	0,37	Succinimid	0,000302

Beim Xanthin und seinen Methylderivaten bestimmte derselbe Vf. auch die Basizitätskonstt.

	$K_B \cdot 10^{14}$	t^0	$K_S \cdot 10^{11}$	t^0
Xanthin	4,6	40,1°	11,86	40,1°
Heteroxanthin . .	11,82	40,1°	4,019	40,1°
Theobromin . . .	4,63	40,1°	11,1	25,0°
Theophyllin . . .	5,46	40,1°	162,0	25,0°
Paraxanthin . . .	3,29	40,1°	222,0	25,0°
Koffein	4,0	40,1°	$<0,0001$	25,0°

Auf Veranlassung J. Walkers sind die Affinitätskoeff. einer Reihe von amphoteren Elektrolyten gemessen worden. Die Basenkonst. k_b wurde mit Hilfe der Katalyse des Methylacetats nach der Vergleichsmethode von Walker und Wood[1] oder durch Lsl-versuche bestimmt, die Säurekonst. k_a ebenfalls durch Lsl-versuche oder nach

1) Dieses Jahrb. **10**. 251 (1903).

Digitized by Google

der Hydrolysenmethode von Shields[1]. J. Johnston[2] hat die Methylderivate der p-Amidobenzoesäure und des Glykokolls durchgemessen, A. Ch. Cumming[3] die der Ortho- und Metaamidobenzoesäure. In folgender Tabelle ist K die Diss-konst. des Wassers bei 25°, $K = 1{,}21 \cdot 10^{-14}$. Sämtliche Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Substanz	k_a	k_a/K	k_b	k_b/K
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$1{,}21 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^9$	$2{,}54 \cdot 10^{-12}$	210
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$2{,}42 \cdot 10^{-12}$	200
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$	—	—	$2{,}88 \cdot 10^{-12}$	238
$HNCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$0{,}92 \cdot 10^{-5}$	$0{,}76 \cdot 10^9$	$1{,}66 \cdot 10^{-12}$	137
$HNCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$2{,}08 \cdot 10^{-12}$	173
$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$0{,}94 \cdot 10^{-5}$	$0{,}778 \cdot 10^9$	$3{,}25 \cdot 10^{-12}$	269
$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$3.34 \cdot 10^{-12}$	276
$\overline{N(CH_3)_3 \cdot C_6H_4 \cdot COO}$	ca. 10^{-14}	—	$3{,}23 \cdot 10^{-11}$	2667
$HON(CH_3)_3C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	sehr groß	sehr groß
$H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	28100	$2{,}94 \cdot 10^{-12}$	243
$H_2N \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$	--	—	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$	18000
$HNCH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	10750	$1{,}77 \cdot 10^{-12}$	146
$N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$	12000	$1{,}06 \cdot 10^{-12}$	88
$\overline{N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot COO}$	ca. 10^{-14}	—	$8{,}7 \cdot 10^{-13}$	72
$HON(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	—	—	$11 \cdot 10^{-11}$	9000 (?)
o-Verbindungen:				
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$8{,}6 \cdot 10^8$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	110
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$	143
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$	—	—	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$	126
$HNCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$0{,}46 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8 \cdot 10^8$	$0{,}94 \cdot 10^{-12}$	77
$HNCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$33{,}6 \cdot 10^{-12}$	2780
$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$0{,}23 \cdot 10^{-8}$	—	$0.28 \cdot 10^{-12}$	23,5
$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$60{,}5 \cdot 10^{-12}$	5000
$\overline{N(CH_3)_3C_6H_4 \cdot COO}$	$< 10^{-14}$	< 1	$0{,}28 \cdot 10^{-12}$	23,2
$HON(CH_3)_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	sehr groß	sehr groß
m-Verbindungen:				
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$1{,}63 \cdot 10^{-5}$	$13{,}5 \cdot 18^8$	$13.3 \cdot 10^{-12}$	1110
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$43.6 \cdot 10^{-12}$	3600
$HNCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^8$	ca. $12 \cdot 10^{-12}$	ca. 1000
$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^8$	$19{,}4 \cdot 10^{-12}$	1600
$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	$73 \cdot 10^{-12}$	6000
$\overline{N(CH_3)_3 \cdot C_6H_4 \cdot COO}$	$< 10^{-14}$	< 1	$34 \cdot 10^{-12}$	2800
$HON(CH_3)_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$	—	—	sehr groß	sehr groß

1) Z. physik. Chem. **12**. 167 (1893). 2) Ib. **57**. 557. 3) Ib. **57**. 574.

Digitized by Google

Die Ergebnisse dieser beiden Untersuchungen werden von J. Walker[1] ausführlich erörtert.

Mit der elektrolytischen Diss. von teilweise neutralisierten schwachen Säuren hat sich J. Mori[2] beschäftigt. Zweck der Untersuchung war die experimentelle Bestätigung einiger von Osaka[3] über die H'-Konz. in nur zum Teil neutralisierten schwachen Säuren abgeleiteter Sätze. Der Vf. bestimmte die H'-Konz. durch Zuckerinversion bei 99,7°. 1. Neutralisiert man eine schwache einbasische Säure zur Hälfte mit einer einsäurigen starken Base, so ist die H'-Konz. unabhängig von der Verd. und gleich der Diss.-konst. der Säure. Die Regel wurde bestätigt mit den Säuren Essig- und Benzoesäure, als Base diente NaOH. Die H'-Konz. betrug bei 100 bis 800 l/Mol konstant $1{,}42 \cdot 10^{-5}$ für CH_3COOH und $4{,}95 \cdot 10^{-5}$ für $C_6H_5 \cdot COOH$; die Diss-konstt. der Säuren sind $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ bezw. $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ bei 20°, und nehmen ab mit der Temp. 2. Neutralisiert man die Säure zu $^1/_3$ mit NaOH, so bleibt die H'-Konz. unabhängig von der Verd. und ist doppelt so groß als die Diss-konst.; der Satz wurde an CH_3COOH bestätigt. 3. Macht man den ersten Versuch mit einem äqu. Gemisch zweier schwachen Säuren, so ist die H'-Konz. unabhängig von der Verd. und gleich der Quadratwurzel aus dem Produkt der Diss-konstt. der beiden Säuren; bestätigt mit $CH_3 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot COOH$ und NaOH.

Bei seinen Studien über Aminolyse[4] hatte H. Goldschmidt die Verteilung einer Säure zwischen Anilin, das als Lsg-mittel diente, und einer zweiten Base untersucht, indem die Umlagerung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol gemessen wurde. Es war so möglich gewesen, die relative Stärke versch. Basen in Anilinlsg. zu bestimmen. Die Untersuchung von 9 Basen hatte ergeben, daß sie sich in Anilinlsg. versch. stark erweisen, und daß ihre Stärke dieselbe Reihenfolge zeigt, wie ihre Affinitätskonstt. in wäss. Lsg. In einer neuen Arbeit[5] teilt Goldschmidt die Ergebnisse mit, die unter Zusatz versch. tertiärer Basen zu der Lsg. von Diazoamidobenzol und Anilinsalzen in Anilin bei 25° erzielt wurden, während die früheren Versuche bei 45° ausgeführt worden waren. Folgende Tabelle enthält die aminolytischen Konstt., ferner die Affinitätskonstt. K und die aus den aminolytischen Konstt. berechneten Rk-wärmen.

---

1) Z. physik. Chem. **57**. 600.
2) Mem. Kyoto-Univ. **1**. 205; Ref. von Heinr. Danneel.
3) Ib. **1**. 103 (1906).
4) Z. physik. Chem. **29**. 89 (1899).
5) Lieb. Ann. **351**. 108.

Digitized by Google

Base	x_{45}	x_{25}	$\frac{x_{25}}{x_{45}}$	K	$\frac{x_{25}}{K} \cdot 10^{-8}$	q
Pyridin . . .	2,31	3,41	1,50	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	15	3600
Chinaldin . .	5,32	6,62	1,25	$4 \cdot 10^{-9}$	16,5	2100
α-Picolin . .	10,7	12,4	1,16	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	2,7	1400
ϱ-Collidin . .	287	489	1,70	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	20	5000

Es wurden ferner Versuche in p-Toluidinlsg. bei 45° gemacht und mit den entsprechenden Anilinversuchen verglichen.

Base	x_T	x_A	$\frac{x_A}{x_T}$
α-Picolin	2,11	10,7	5,1
β-Collidin	30,5	287	9,4
Dimethylbenzylamin	813	10500	12,9
Diäthylbenzylamin	1674	21700	13,0

p-Toluidin zeigt sich also als eine stärkere Base als Anilin.

Nach Hantzsch sollen die Salze von Pseudosäuren und Pseudobasen nicht so hydrolysiert sein, wie es sich aus den Diss-konstt. der freien Säuren und Basen berechnen läßt. Hiergegen wendet sich H. Lundén[1] in einer Untersuchung über die Beziehung zwischen den Affinitätskoeff. und der Hydrolyse der Salze der Isonitrosoketone Bei anomaler Hydrolyse bleibt die Anomalität auch bestehen, wenn die Substanz eine Pseudosäure ist oder wenn nach der Bildung des Salzes eine mol. Umlagerung eintritt, wenn man nur annimmt, daß diese Umwandlung reversibel ist. Lundén sucht dies an Salzen des Isonitrosomethylpyrazolons und Isonitrosoacetons, die nach Hantzsch Pseudosäuren sind, zu beweisen. Sie sind aber weder amphoter noch anomal. Um die Hydrolyse bei diesen beiden Stoffen kennen zu lernen, ist die Kenntnis des Hydrolysengrades eines Salzes aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base nötig, wozu Lundén die Hydrolyse des salz- und des essigsauren Anilins wählt, deren Hydrolysegrades er aus Leitf-messungen neu ableitet. Hieraus ergibt sich das K des Anilins, und zwar wurde es für Tempp. zwischen 15 und 40 bestimmt. Es ergab sich K_b bei 15° zu $3{,}06 \cdot 10^{-10}$, bei 25° zu $4{,}57 \cdot 10^{-10}$ und bei 40° zu $7{,}56 \cdot 10^{-10}$. Mit Hilfe dieser Konstt. und aus der Hydrolyse des Anilinsalzes des Isonitrosomethylpyrazolons wurde dann die K dieses Stoffes bestimmt. Sie ergab sich als ebenso groß, wie aus Leitf-messungen berechnet worden war. Demnach ist das Verhalten des Isonitrosomethylpyrazolons normal, es ist kein amphoterer Elektrolyt. Für das Isonitrosoaceton ergab sich dasselbe.

1) J. chim.-phys. 5. 145; cf. auch Arkiv för Kemi 2. Nr. 18.

Digitized by Google

Bei der Einwirkung von Säuren versch. Stärke auf Methylorange erhält man durch starke Säuren eine rote Lsg., durch schwache Säuren eine orange Lsg., und durch Basen eine gelbe Lsg. V. H. Veley[1] hat die Einwirkung versch. Säuren auf Methylorange kolorimetrisch untersucht und aus den Farbenänderungen einen Schluß auf die Stärke der Säuren gezogen. Die Versuchsmethode bestand im Hinzufügen von kleinen Mengen der Säuren zu einer verd. Methylorangelsg. und in der Messung der hierdurch bewirkten Farbenänderung durch Vergleich mit einer veränderlichen Säule derselben Methylorangelsg. im Kolorimeter. Als Einheiten wurden gewählt: 0,1 ccm für den Säurezusatz und 1 cm für die Säulenhöhe. Es wird behauptet, daß die Genauigkeit 5 bis 6 % nicht übertrifft. Wenn die Säure dem Ostwaldschen Verd-gesetze gehorcht, so ist die Säulenhöhe y der zugesetzten Menge x proportional, $y = k \cdot x$. Wenn sich eine Säure dem genannten Gesetze nicht unterwirft, so ist die erhaltene Gleichung entweder diejenige einer Parabel oder einer nicht durch den Anfangspunkt der Koordinaten gehenden geraden Linie. In fast allen Fällen haben diese k-Werte und die Ostwaldschen Affinitätskonstt. dieselbe Reihenfolge. Bei gewissen zweibasischen Säuren, für welche Ostwald eine geringe Zu- oder Abnahme seiner k-Werte mit der Verd. feststellte, zeigten sich auch bei den Veleyschen Versuchen ähnliche Änderungen der k-Werte mit steigender Konz. Dieses Verhalten beruht in beiden Fällen auf einer Verschiedenheit der Stärke der beiden H-Atome der beiden Carboxylgruppen.

Die Untersuchung hatte sich auf $HCOOH (y = k \cdot e^{a \cdot x})$, CH_3COOH, $C_2H_5 \cdot COOH$, n-Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, $CH_2Cl \cdot COOH$, $CHCl_2 \cdot COOH$, $CCl_3 \cdot COOH$, Oxal-, Bernstein-, Methylbernstein-, Äthylbernstein-, Malon-Glykol-, Milch-, Äpfel-, d-Wein-, Zitronen-, Schleim-, n-Kroton-, Malein-, Fumar-, Citrakon-, Mesakon-Itakon-, Benzoe-, 1,4-Nitrobenzoe-, 1,4-Toluyl, Salicyl-, 1,4-Oxybenzoe-, Anis-, Gallus-, Phtal-, Zimt- und Hydrozimtsäure erstreckt. In einer zweiten Abhandlung[2] werden dieselben Formeln $y = a.x$, $y = a.x - b$ und $y = k \cdot e^{ax}$ an einer Reihe von Aminocarbon- und Aminosulfonsäuren bestätigt.

Den Zusammenhang zwischen der Änderung des Mol-vol. φ und der Diss. von Elektrolyten in ionisierenden org. Lsg-mitteln verfolgt P. Walden[3] in seinem IX. Beitrag über org. Lsg- und Ionisierungsmittel weiter und er untersucht hier besonders die Elektro-

1) Z. physik. Chem. **57**. 147 (1906).

2) Proc. Chem. Soc. **22**. 313 (1906); **23**. 179 (1907).

3) Z. physik. Chem **60**. 87.

Digitized by Google

striktion. J. Traube[1] hatte früher gefunden, daß in wäss. Lsgg. jenes Mol-vol. eine additive Eigenschaft ist, daß mit wachsender Verd., also mit zunehmender Diss., eine Abnahme des Mol-vol. stattfindet und daß jedes Ion auf das Lsg-mittel bei gleicher Temp. eine gleichstarke Anziehung und damit auch eine gleiche Kontraktion des Mol-vol. ausübt. Aus dem damals noch dürftigen Versuchsmaterial in versch. Lsg-mitteln hatte Traube gefolgert, daß hier der Einfluß um so größer ist, je größer der Unterschied in der diss. Kraft der Lsg-mittel ist. Die infolge der Anwesenheit der Ionen stattfindende Vol-verminderung des Wassers ist von P. Drude und W. Nernst[2] als durch das elektrostatische Feld der Ionen hervorgerufen erklärt worden. Walden führt seine Versuche wiederum mit dem „Normalelektrolyten" Tetraäthylammoniumjodid aus. Als Lsg-mittel dienten Methylalkohol, Nitromethan, Acetonitril, Propionitril, Methylrhodanid, Glykol, Salicylaldehyd und Furfurol. Bezeichnet q das Mol-vol. einer Lsg. und α den Diss-grad des darin gelösten Elektrolyten, so ist die Elektrostriktion gleich $\frac{q_1 - q_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$. Die erhaltenen Kontraktionen bei vollständiger Diss. des Tetraäthylammoniumjodids bewegen sich zwischen 10,7 und 14,9, haben also denselben Wert wie bei wäss. Lsgg. Daraus verallgemeinert Walden: Für ein und denselben binären Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ ist die Elektrostriktion im allgemeinen unabhängig von der Natur der lösenden org. ionisierenden Medien und beträgt etwa 13,0 ccm bei 25°. Einige Versuche mit andern Elektrolyten zeigten ferner, daß die Molekel eines binären Salzes bei ihrer vollständigen Diss. eine Kontraktion erzeugt, welche im Mittel 13 bis 14 ccm beträgt und unabhängig ist von der Natur des binären Salzes, sowie des org. Lsg-mittels.

P. Dutoit und H. Demierre[3] haben die Frage behandelt, ob Elektrolyte in Acetonlsgg. gemäß ihrer mol. oder ihrer Ionenkonz. reagieren. Sie untersuchen die Rk. $CH_2Cl \cdot COOH + MeJ = CH_2J \cdot COOH + MeCl$, wobei als Metall (Me) Na, K und NH_4 verwendet wurde. Zur Bestimmung des Fortganges der Rk. wurde die elektrische Leitf. gemessen. Das entstehende Chlorid ist praktisch unlsl. und das Leitv. der beiden Säuren ist gegen das des Jodids zu vernachlässigen. Die Leitf. des Jodids in Aceton wurde als Funktion der Konz. bestimmt. Ist c die Konz. und Λ die Leitf., so ergab sich die empirische Formel $c = m \cdot \sqrt[n]{\Lambda} \cdot 10^5$, wo m und n Konstt. sind.

1) Z. anorg. Chem. **3**. 11 (1893); **8**. 59 (1895); Berl. Ber. **25**. 2989 (1892).
2) Z. physik. Chem. **15**. 79 (1894).
3) J. chim.-phys. **4**. 565 (1906).

Digitized by Google

Die untersuchte Rk. ist bei 36,25° und 37,65° 2. Ordnung, wenn man die mol. Konz. in Betracht zieht. Da sie aber nur bis 94 % vor sich geht, sinken die Gschw-konstt. etwas. Bei verdünnteren Gemischen sind die Konstt. größer. Dies ist nach den Vff. das Kriterium einer Ionenrk., da auch die Diss. mit der Verd. wächst. Berechnet man den Diss-grad α aus den Leitf-messungen, so ergibt sich $\frac{k}{\alpha}$ als gut konstant, wenn k die Gschw-konst. ist. Bei der Umsetzung mit NaJ ergab sich qualitativ dasselbe.

Daß die elektrolytische Diss-theorie sich mit den Ergebnissen der Versuche über die Lichtabsorption gefärbter Elektrolytlsgg. im Einklang befindet, zeigt G. Rudorf[1], wie früher auch schon Donnan. In den Eisenrhodanidlsgg. z. B. ist das nichtdiss. Molekül der Träger der Farbe, und die Farbe ändert sich mit der Verd., wie die Diss. zunimmt. Es gilt das Beersche Gesetz unter Berücksichtigung dieser Tatsache mit sehr großer Genauigkeit. Bei Fuchsinlsgg. ist das Kation gefärbt, und man kann den Diss-grad aus der Veränderung des Extinktionskoeff. berechnen. In diesem Falle ergibt sich eine gute Bestätigung des Ostwaldschen Verd-gesetzes. Die Lichtabsorption eignet sich ebenso wie die Potentialmessung zur Untersuchung sehr verd. Lsgg.

Eine wässerige Lsg. einer Pseudosäure oder eines Amins enthält je zwei miteinander konjugierte Gleichgewichte nach dem Schema $HXO \overset{1}{\rightleftarrows} XOH \overset{2}{\rightleftarrows} HO' + X'$ bezw. $NH_3 + H_2O \overset{1}{\rightleftarrows} NH_4OH \overset{2}{\rightleftarrows} NH' + OH'$.

T. S. Moore[2] zeigt, daß man die Gleichgewichtskonstt. bestimmen kann, wenn man die Verteilung des betreffenden Stoffes zwischen zwei Lsgs-mitteln bei versch. Tempp. und außerdem den Diss-grad bestimmt. Hierzu sind also erforderlich die Bestimmung der Verteilung bei mindestens drei Konzz. und Tempp., Messung der Leitf. und Annahme der Nichtlsl. der Ionen im zweiten Lsgs-mittel und Konstanz der Rk-wärme in dem gewählten Temp-intervall.

Derselbe Vf. rechnet hiernach die Versuchsergebnisse von Hantzsch und Sebaldt, Hantzsch und Vagt, und von Dawson und Mc Crae aus und findet, daß bei 20° das Verhältnis des hydratisierten Teiles zum nichthydratisierten im Wasser beim Piperidin 2,83, beim NH_3 0,56 und beim Triäthylamin 1,86 ist.

Er berechnet ferner folgende Wärmetönungen

1) Z. wiss. Photogr., Photophysik und Photochemie **5**. 24.
2) J. Lond. Chem. Soc **91**. 1373, 1379.

Digitized by Google

aus:	Hydratation	Ionisation
Piperidin	+ 7000	— 2960
Ammoniak	+ 7190	— 6030.
Triäthylamin	+ 9000	— 6060

Die Einführung von drei Äthylgruppen vergrößert die „wahre“ Diss-konst. auf das Zwölffache.

H. Lundén[1] hatte geäußert, daß man einen amphoteren Elektrolyten als Salz einer schwachen Base und einer schwachen Säure betrachten und daher den Hydrolysengrad nach der bekannten Formel von Arrhenius und somit auch die Mengen von innerem Salz und Hydrat berechnen könne. Dieser Schluß ist indessen falsch und die Berechnungen über den Hydrolysengrad des inneren Salzes und die Wärmetönungen der Rk.: amphoterer Elektrolyt $\rightleftarrows$ inneres Salz unrichtig. Das Gleichgewicht ist vielmehr viel komplizierter und die Anzahl der möglichen Rkk. größer, als dort angenommen worden war. Lundén führt eine eingehendere Diskussion durch und kommt zu dem Ergebnis, daß bei amphoteren Elektrolyten nicht gleichzeitig das Leitv. gering und die experimentell bestimmbaren Konstt. K_S und K_B groß sein können.

Dielektrizitätskonstanten. — Die Abhängigkeit der DC der Luft vom Drucke hat K. Tangl[2] bestimmt. Es bedeutet P den Druck in Atm. und D die DC bei 19°.

P	D	P	D
20 Atm.	1,0108 ± 0,0001	80 Atm.	1,0439 ± 0,0003
40 „	1,0218 ± 0,0002	100 „	1,0548 ± 0,0003
60 „	1,0330 ± 0,0003		

Der Ausdruck von Clausius-Mosotti $\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{D-1}{D+2}$ zeigte eine schwache Abnahme mit wachsendem Drucke. Der Quotient $\frac{D-1}{\sigma}$ kann bis zu 100 Atm. als konstant betrachtet werden. Das Quadrat des Brechungsexponenten für $\lambda = 546\ \mu\mu$ ist größer als die DC für unendlich lange Wellen; jedoch bleibt die Differenz klein.

Nach einer wohl nicht ganz einwandsfreien Versuchsmethode hat F. Beaulard[3] die DC des Eises und des Wassers in der Nähe

1) Arkiv för Kemi **2**. Nr. 18, 1 (1906).
2) Ann. Phys. (4) **23**. 559.
3) **C. r. 144.** 904.

Digitized by Google

von 0° zu bestimmen gesucht. Er findet K für reines Eis zu 1,455, während er n^2 zu 1,71 berechnet. Für eine Mischung von Eis und Wasser ergaben sich die Werte 1,987, 2,280, 2,477 und 2,586, für reines Wasser bei 0° schließlich 3,072.

Die DC eines sorgfältig gereinigten Se-Präparates haben O. V. Vonwiller und W. H. Mason[1] einmal mit Wechselstrom und Elektrometer, und zweitens mittels schneller elektrischer Schwingungen zu $K = 6{,}13$ und $K = 6{,}14$ bestimmt. Pirani hatte früher an käuflichem Se den Wert $K = 7{,}4$ und 7,58 gefunden. Der elektrische Wid. der benutzten kreisrunden Se-Platte, die 15 cm Durchmesser und 1 cm Dicke besaß, ergab sich im Dunkeln bei 20° zu $2{,}2 \cdot 10^{16}\ \Omega$, bei 25° zu $6{,}5 \cdot 10^{15}\ \Omega$. Über die Formart des untersuchten Selens geben die Vff. nichts Genaueres an, als daß die DC 4,29 bei 13,8° war und daß das Produkt glasig erstarrt war und muscheligen Bruch besaß.

Die DC eines englischen Tonschiefers wurde von F. A. Schulze[2] in der Spaltrichtung zu 7,37, senkrecht dazu zu 6,60 bestimmt. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die thermische Leitf., die sich in den beiden Richtungen wie 1,4 : 1 verhält. Ein ähnliches Verhalten zeigen die meisten einachsigen Kristalle mit Ausnahme von Kalkspat, Zirkon, Beryll.

Auf Grund von Beobachtungen am Al-Blatt-Elektroskop empfiehlt F. J. Jervis-Smith[3] den Schwefel als Isolationsmittel, das sich selbst bei feuchtem Wetter vorzüglich bewährt.

VIII. Chemische und elektrische Energie.

Allgemeines. — Da nach Maitland das Gleichgewicht Ferro-Ferri-Jod-Jodion zu einem gut definierten Potential führt, benutzt umgekehrt L. Loimaranta[4] das Simultanpotential $As^{III} \rightarrow As^{V} + J_2 \rightarrow J'$ dazu, um das Oxydationspotential $As^{III} \rightarrow As^{V}$ zu bestimmen, das sonst unzugänglich ist. Es wurde festgestellt, wie groß die Jodkonz. sein muß, um ein gut definiertes Potential zu bekommen. In einer Lsg. ohne H_2SO_4-Zusatz, ebenso in alkalischen Lsgg. erhält man kein bestimmtes Potential. Für die Definition des Potentials

1) Proc. Lond. R. Soc. **79**. A, 175.
2) Marburger Sitz.-Ber. **1907**. 126.
3) Nat. **77**. 149.
4) Z. f. Elektroch. **13**. 33.

Digitized by Google

ist es nicht erforderlich, beide Oxydationsstufen des Jods in meßbarer Menge zu haben.

H_3AsO_3	H_3AsO_5	KJ	H_2SO_4	$As^V : As^{III}$	Potential gegen 1 n Kalomelelektrode
Die Lösung enthält Mol. im Liter					
0,0370	0,0372	0,0091	0,0843	1,005	0,2618
0,0384	0,0389	0,0045	0,0885	1,01	0,2620
0,0394	0,0398	0,0022	0,0906	1,01	0,2627
0,0398	0,0402	0,0011	0,0916	1,01	0,2630

So kann man das Oxydationspotential $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$ und $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ durch Zusatz von Jodion direkt bestimmen.

$K_2Cr_2O_7$	KJ	H_2SO_4	Potential
0,00794	0,0476	0,0204	0,4248
0,000900	0,00541	0,00510	0,4824

$Na_2S_2O_3$	$Na_2S_4O_6$	J'	Potential
0,327	0,327	0,327	— 0,1050
0,327	0,327	0,327	— 0,1047

Hingegen wurden unter den entsprechenden Versuchsbedingungen recht schwankende Potentiale bei Gemischen von Kaliumchromat und Chromalaun und von Schwefelsäure und schwefliger Säure erhalten. Beim $S'' \rightarrow S$-Potential konnte man ein erhebliches Ansteigen nach der Reduktionsseite bemerken.

Im Anschluß an diese Versuche weist R. Abegg[1] darauf hin, daß man prinzipiell jeden Elektrodenvorgang mit einem gesuchten Potential koppeln und letzteren dadurch messen kann. Z. B. kann der Vorgang $Cu_{metall} \rightarrow Cu_{ion}$ dazu dienen. Jedoch wird bei Potentialen, die von dem Normalpotential des Cu, d. h. $Cu_{metall}/1$ mol. Cu_{ion}, sehr entfernt liegen, entweder das Cu-Metall oder das Cu-Ion im Simultangleichgewicht praktisch vollständig verschwinden. Zur Messung muß aber jedenfalls die Elektrode, also das Metall erhalten bleiben. Somit können nur solche Potentiale durch den Elektrodenvorgang vermittelt werden, die sehr nahe dem Normalpotential der Elektrode oder sonst auf seiner Reduktionsseite liegen. So erklärt es sich, daß man die ausgesprochenen Oxydationspotentiale nur mit sehr edlen Metallelektroden messen kann.

1) Ib. **13**. 34.

Digitized by Google

Nach diesen Überlegungen wird die Nernstsche Auffassung der Platinelektroden als Wasserstoff-Sauerstoffüberträger besonders wahrscheinlich. Auch die Fr. Fischerschen[1] Beobachtungen über Potentialübertragung sind als solche Simultanpotentiale zu betrachten.

Derartige „Simultanpotentiale“ und „Potentialübertragungen“ sind indessen lange vor Maitland und vor Fr. Fischer von R. Luther gemessen worden, und Luther[2] führt nun weiter aus, daß der von Abegg und Loimaranta empfohlene Kunstgriff nicht völlig brauchbar zu sein scheine. Denn eine kritische Durchrechnung des gebotenen Zahlenmaterials ergibt leider keinen Beweis für die Brauchbarkeit der Methode. Luther glaubt, daß „definierte“ Potentiale zunächst nur als charakteristisch für das betreffende O. R.-Gemenge (Oxydations-Reduktionsgemenge) betrachtet werden dürfen, nicht aber Rückschlüsse auf die Energetik des a priori angenommenen Elektrodenvorganges gestatten. Eine Durchrechnung der Loimarantaschen Ergebnisse zeigt dann, daß ihre „Konz-richtigkeit“ recht mangelhaft ist, und daß die EMK mit der Gleichgewichtskonst. nicht harmoniert. Luther faßt seine Erfahrungen in der Wahl von „Depolarisationskatalysatoren“ oder „Potentialvermittlern“ folgendermaßen zusammen: 1. Sie müssen sich sehr gut depolarisieren und noch in kleinen Konzz. „konzentrationsrichtige“ Potentiale ergeben. 2. Sie müssen mit dem zu messenden O. R.-Gemisch noch in kleinen Konzz. sehr rasch reagieren. 3. Beim Gleichgewicht mit dem zu messenden O. R.-Gemenge soll nach Möglichkeit keine der beiden Oxydationsstufen nahezu vollständig abwesend sein.

Eine Autoxydationstheorie, die interessante Gesichtspunkte bietet, aber auch noch allerlei Angriffspunkte besitzt, hat O. Mumm[3] entw. und in geschickter Weise auf die Theorie der Knallgaskette und der elektrolytischen Wasserzers. angewendet. Von einem Vergleiche mit der Einwirkung des Chlors auf Wasser ausgehend, läßt er auch den Sauerstoff mit Wasser reagieren.

$$Cl_2 + H_2O = HCl + ClOH$$
$$O_2 + H_2O = H_2O_3 = HO^{\cdot} + OOH'.$$

Er nimmt also die Bildung eines Wasserstofftrioxyds an, dessen Existenz übrigens noch zweifelhaft ist, und eine Diss. desselben in Hydroxylkation und das Anion OOH'. Diese Ionen wirken oxydierend, und zwar können die autoxydablen Stoffe entweder nur mit dem Anion oder nur mit dem Kation, oder aber mit allen beiden

1) Z. physik. Chem. **52**. 55 (1905).
2) Z. f. Elektroch. **13**. 289.
3) Z. physik. Chem. **59**. 459.

Digitized by Google

reagieren. Im ersteren Falle wirkt das übrig bleibende Ion auf das Wasser unter Bildung von H_2O_2 ein. $HO' + H' + OH' = H_2O_2 + H'$, bezw. $OOH' + H' + OH' = H_2O_2 + OH'$. Wird ferner nur die eine Ionengattung des H_2O_3 durch einen Autoxydator verbraucht, so kann die Konz. der andern Gattung so erhöht werden, daß auch ein schwerer oxydierbarer Akzeptor oxydiert werden kann.

Da die Mummsche Autoxydationstheorie die Gegenwart von Wasser bei der Wirkung des Sauerstoffes voraussetzt, so liegt in dieser Beschränkung zweifellos ein Rückschritt vor gegenüber der allgemeineren Autoxydationstheorie von Engler und Wild und vom Berichterstatter.[1] Während man bei der Autoxydation des Terpentinöles wohl noch, wenn auch in gezwungener Weise, die Mitwirkung des Wassers annehmen könnte, ist dies bei der Verbrennung der Alkalimetalle an der Luft völlig ausgeschlossen, obwohl z. B. beim Rb sehr bedeutende Mengen von Superoxyden entstehen. Ferner ist zu erwägen, ob wohl bei den zweifellos äußerst minimalen H_2O_3-Mengen und der geringen Diss. dieses Stoffes, die noch unterhalb der H_2O-Diss. liegen dürfte, eine so große Autoxydationsgschw. zu erwarten sein kann, wie sie vielfach beobachtet wird.

Ein anderer Einwand gegen die Mummsche Theorie besteht darin, daß H_2O_2 dieselben Ionen liefert wie das bei der Einwirkung von O_2 auf H_2O entstehende H_2O_3.

$H_2O_3 = HO' + OOH'$; $H_2O_2 = H' + OOH'$; $H_2O_2 = HO' + OH'$.

Demnach müßte unter gewissen Versuchsbedingungen eine Auflsg. von O_2 in H_2O ebenso reagieren wie eine H_2O_2-Lsg., was durchaus nicht zutrifft.

Wenn also die Grundlagen der Mummschen Autoxydationstheorie recht unsicher sind, so entbehrt ihre Anwendung auf die Vorgänge der elektrolytischen Wasserzers. nicht eines gewissen Interesses. Die kathodische H_2O_2-Bildung, die man bisher als eine Reduktion des gelösten O_2 durch den kathodisch entw. H_2 erklärt, führt Mumm darauf zurück, daß die Hydroxylanionen, die aus der Einwirkung des anodisch entw. O_2 auf das Wasser nach $H_2O_3 = HO' + OOH'$ entstehen, zu neg. Hydroxylionen umgeladen werden. Die dabei frei werdenden OOH'-Ionen vereinigen sich mit H'-Ionen zu H_2O_2. Die Kraft, mit welcher die pos. Hydroxylionen umgeladen werden, ist abhängig von ihrer Konz. und beträgt 1,08 V., wenn die Lsg. mit O_2 von Atm-druck gesättigt ist. An der Sauerstoffelektrode spielen sich also folgende Vorgänge ab. Gasförmiger O_2 geht in Lsg.

1) Dieses Jahrb. **12**. 168 (1905).

Digitized by Google

und bildet H_2O_3, das in OH'- und OOH'-Ionen diss. Die pos. Hydroxylionen entladen sich zu neg. Hydroxylionen, und zwar mit einer Kraft von 1,08 V., weil das platinierte Pt vermöge seiner Aufnahmefähigkeit für O_2 die Lsg. damit gesättigt hat. Die bei der Entladung der pos. Hydroxylionen verfügbar werdenden OOH'-Ionen bilden mit H'-Ionen H_2O_2. Dieses wird durch das platinierte Pt rein katalytisch zersetzt, betätigt sich also nicht elektromotorisch. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man mit einer O_2-Elektrode als Kathode elektrolysiert. Sobald das Potential den Wert 1,08 V. unterschreitet, kommen an der Kathode pos. OH-Ionen zur Entladung unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 aus OOH'- und H'-Ionen. Bei der anodischen Entladung von OOH'-Ionen nimmt Vf. Bildung von H_2O_4 an, während die pos OH-Ionen mit den neg. H_2O_2 bilden. Das Tetroxyd zerfällt dann weiter unter O_2-Bildung in Trioxyd oder in Superoxyd. Bei 1,08 V. findet Entweichen des O_2 unabhängig von der Art der Elektrode statt. Damit er in Blasenform entweichen kann, muß die Sauerstofflsg. erst einen bestimmten, wenn auch kleinen Grad der Übersättigung erreicht haben. Da der Übergang des primär entstehenden H_2O_4 in O_2 offenbar durch das Elektrodenmaterial katalytisch beeinflußt wird, muß trotz gleich starker Übersättigung der Lsg. an O_2 der Zers-punkt an versch. Elektroden versch. hoch liegen. Je schneller nämlich der H_2O_4 in O_2 übergeht, je schneller sein Übersättigungszustand aufgehoben wird, desto kleiner ist seine Konz. an der Elektrode, und desto kleiner auch die elektromotorische Gegenkraft. Diese beträgt bei Benutzung einer Ni-Elektrode 1,35 V., an einer Elektrode aus blankem Pb 1,67 V. Es ist das der zweite, vom Elektrodenmaterial abhängige Zers-punkt. Hierher gehört also auch der Zers-punkt 1,67 V., den man als Entladungspunkt der Hydroxylionen angesehen hat. Der dritte Zerspunkt, 1,67 an blankem Pt, das „Ozonpotential", hängt nach Mumm mit der Wasserabspaltung aus dem Tetroxyd zusammen:

$$H_2O_4 = H_2O + O_3.$$

Die angegebenen Zers-punkte beziehen sich auf Lsgg., welche in bezug auf Wasserstoffionenkonz. normal sind. Eine Änderung in der Konz. der H'-Ionen muß auch eine Änderung der Zers-punkte zur Folge haben, da die beiden Systeme $H_2O_3 \rightleftarrows HO' + OOH'$ und $H_2O_2 \rightleftarrows H' + OOH'$ miteinander im Gleichgewichte stehen. Vf. sucht mit seinen Annahmen die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Werte der Knallgaskette zu erklären. Stromliefernd ist nach ihm nur die Rk. $HO' + OOH' + H_2 = HOH + HOOH$, nicht aber die Rk. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, die den von Nernst und

Digitized by Google

v. Wartenberg berechneten Wert 1,232 V. ergeben müßte. Vf. erörtert ferner den Zers-punkt der Hydroxylionen, der sich nach seinen Überlegungen unter gewöhnlichen Bedingungen in der Zers-kurve nicht als Knickpunkt abhebt. Durch Untersuchung des Verhaltens von O_2-Elektroden gegen oxydable Stoffe, vor allem gegen Oxalsäure, wurde über den Entladepunkt der Hydroxylionen Klarheit zu schaffen gesucht, denn die Oxalsäure ist durch einen eigentümlichen Verlauf ihrer anodischen Zers-kurve ausgezeichnet. Es wurde so das Entladepotential der Hydroxylionen zu 1,38 V. gefunden, das durch keinen Knickpunkt in der Zers-kurve ausgezeichnet ist. Durch Kombination der versch. Rkk. und ihrer Potentiale erhält Mumm schließlich folgende Tabelle von Zers-punkten, die vom Elektrodenmaterial unabhängig sind und von ihm als ziemlich sicher angesehen werden.

0,78(5) Volt	$3H_2O_2 = 2H_2O_3 + H_2$
1,08	$H_2O_2 + H_2O = H_2O_3 + H_2$
1,232	$3H_2O = H_2O_3 + 2H_2$
1,38	$2H_2O = H_2O_2 + H_2$
1,68	$H_2O_3 + 3H_2O = 2H_2O_2 + H_2$.

In zwei sich anschließenden Abhandlungen[1] ersetzt O. Mumm den Autoxydator durch die Kathode, den Akzeptor durch die Anode einer Zers-zelle. Auf je zwei Äqu. verbrauchten O_2 wurde im Kathodenraum ein Äqu. Arsenit zu Arsenat oxydiert, während sich im Silbervoltameter ein Äqu. Ag abgeschieden hatte. Andererseits werden auf ein Äqu. Ag im Anodenraum je zwei Äqu. O_2 verbraucht und je drei Äqu. Oxalsäure zu CO_2 oxydiert. Indessen ergaben die Versuche mit Oxalsäure keine eindeutigen Resultate.

W. Block[2] hat eine Studie über die Methoden zur Bestimmung des inneren Wid. stromliefernder galvanischer Elemente veröffentlicht. Die Methode von Mance-Lodge, die mit dem eignen Strome des Elementes arbeitet, darf nur mit großer Vorsicht angewendet werden, da der scheinbare Wid. durch die momentanen Stromänderungen sehr merklich beeinflußt wird. Genauer sind die Wechselstrommethoden. Vf. modifiziert die Kohlrauschsche Methode im Anschluß an Less, indem er den Wid. in üblicher Weise mit Induktorium, Wheatstonescher Brücke und Telephon mißt, vor das Telephon und vor die Sekundärrolle des Induktoriums aber einen Kondensator legt, um für die Stromstärke des Elementes einen festen, wohldefinierten Wert zu haben. Der Meßdraht wird an der einen

1) Z. physik. Chem. 59. 493. 497.
2) Ib. 58. 442.

Digitized by Google

Seite um das zu untersuchende Element, an der anderen um den Vergleichswid. verlängert. Die Nernst-Haagnsche Methode ist ebenso genau und liefert übereinstimmende Ergebnisse, wenn als Nullinstrument ebenfalls ein Hörtelephon verwendet wird.

Um den elektrolytischen Wid. und die Kapazität einer Zelle mit polarisierbaren Elektroden bestimmen zu können, wendet A. H. Taylor[1] die Wheatstonesche Anordnung unter Benutzung von Wechselstrom an.

Der Elektrolyt $(C + r_2)$ ist mit einem Nebenschluß r_1 überbrückt und steht in Serie mit einer ebenfalls überbrückten Selbstinduktion $(L + r_4)$. Der symmetrische Zweig dazu in der Brückenkombination ist der induktionsfreie Wid. R. Mit Hilfe der Nebenschlüsse r_1 und r_3 kann man die Messung unabhängig von der

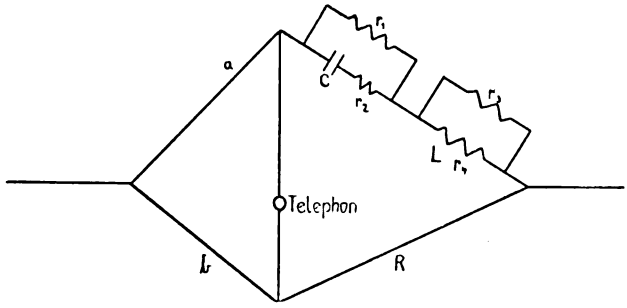


Fig. 19.

Frequenz des Stromes machen und gewöhnlichen Wechselstrom verwenden. Vollkommene Abstimmung herrscht, wenn $R = r_1 + \frac{r_3 \cdot r_4}{r_3 + r_4}$, $\frac{r_1^2}{r_3^2} = \frac{r_1 + r_2}{r_3 + r_4}$ und $C = \frac{L}{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}$ ist. Die Methode soll die Vergleichung etwa 100 Mikrofarad großer Kapazitäten mit relativ kleinen induktiven Widd. ermöglichen.

Diffusionspotentiale. — J. Guyot[2] hat sich vorgenommen zu zeigen, daß die osmotische Theorie der galvanischen Ketten von Nernst mit den Folgerungen aus der Helmholtzschen Theorie der Doppelschichten unvereinbar ist, eine Diskrepanz, die schon früher von Meyer[3] hervorgehoben ist. Er benutzt die Versuche von Bichat und Blondlot, Couette, Gouy und Rothé. Wendet man die Helmholtzsche Doppelschichtentheorie auf die kapillar-

1) Physic. Rev. **24**. 402.
2) J. de physique (4) **6**. 530.
3) Wied. Ann. **56**. 680 (1895).

Digitized by Google

elektrischen Erscheinungen an und macht damit die bekannte Annahme, daß beim Maximum der Oberflächenspannung das Potential Quecksilber-Lsg. gleich Null ist, so läßt sich durch Subtraktion der Einzelpotentiale Metall-Lsg. 1 und Metall-Lsg. 2 vom Gesamtpotential Metall-Lsg. 1 — Lsg. 2-Metall die Potentialdifferenz zwischen den Lsgg. 1 und 2 bestimmen. Man erhält aber ganz andere Werte als nach der Nernstschen Theorie.

J. Guyot[1] erweitert die Nernstsche Theorie der Fll-ketten mit gleichen Endpunkten, die von Negbauer und Nernst nur für den besonderen Fall eines binären Elektrolyten mit monovalenten Ionen bewiesen war, auch für den Fall, daß der binäre Elektrolyt in mehrwertige Ionen diss. Die Gleichung von Nernst und von Planck ändert sich dann etwas, indem die Funktion ξ der Gleichung $\pi_2 - \pi_1 = \frac{RF}{F} \cdot \lg \xi$, wo $\pi_2 - \pi_1$ die Potentialdifferenz, F die Ladung eines monovalenten Ions ist, aus der Gleichung ergibt:

$$\frac{u_2 \cdot \frac{c_2'}{c_1'} \cdot \xi^{p'} - u_1}{v_2 \cdot \frac{c_2}{c_1} - v_1 \xi^{p'}} = \frac{\lg \frac{c_2}{c_1} - \overline{p'} \cdot \lg \xi \cdot \frac{c_2}{c_1} \cdot \xi^{\overline{p'}} - 1}{\lg \frac{c_2}{c_1} + p' \cdot \lg \xi \cdot \frac{c_2}{c_1} - \xi^{\overline{p'}}},$$

wo p' die Valenz des Kations, $\overline{p'}$ die des Anions ist, $\frac{c_2}{c_1}$ das Verhältnis der Ionenkonzz. der Lsgg. 2 und 1, u_2 und u_1 die Gschww. des Kations, v_2 und v_1 die des Anions in den beiden Lsgg. sind.

Die Gleichungen wurden an folgenden Ketten geprüft:

Kette	Temp. Grad	EMK berechnet	EMK gefunden
0,1 n K_2SO_4 0,2 n Li_2SO_4 0,02 n H_2SO_4 0,1 n K_2SO_4 . .	9	— 0,0005	— 0,0005
„ / „ / „ /0,1 n Na_2SO_4/ 0,1 n K_2SO_4	9	+ 0,002	+ 0,003
. „ /0,1 n Na_2SO_4/ „ /0,1 n K_2SO_4 . .	9	— 0,001	— 0,003
0,1 n Li_2SO_4 /0,2 n Li_2SO_4/ „ /0,1 n H_2SO_4/ 0,1 n Li_2SO_4	8,8	— 0,004	— 0,007
„ /0,02 n H_2SO_4 0,1 n H_2SO_4 0,1 n Li_2SO_4 . .	9,2	— 0,008	— 0,012
0,1 n Na_2SO_4/ „ /0,02 n Na_2SO_4 0,1 n Na_2SO_4 .	8,8	+ 0,015	+ 0,012
„ / „ /0,1 n K_2SO_4/ „	8,8	— 0,003	— 0,003
„ /0,1 n K_2SO_4 0,02 n H_2SO_4 0,02 n K_2SO_4/ 0,1 n Na_2SO_4 .	8,5	+ 0,016	+ 0,012
„ / „ /0,1 n Li_2SO_4/0,1 n Na_2SO_4 . .	8,5	0,000	0,000

1) C. r. **144**. 832, 1079.

Digitized by Google

In einer zweiten Abhandlung[1] mißt derselbe Vf. die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Elektrolytlsgg., indem er Elektrolyten mit demselben Anion anwendet und die beiden Lsgg. L_1 und L_2 durch die entsprechenden Hg-Salze und Hg-Elektroden einschließt. Enthalten L_1 und L_2 das Anion in derselben Konz., so ist die EMK an der Berührungsstelle der beiden Lsgg. gleich der EMK der großen Kette, die direkt gemessen wird. Vf. verwendet nur Sulfate, so daß die Kette die Form $Hg/Hg_2SO_4/L_1/L_2/Hg_2SO_4/Hg$ annimmt.

L_1 L_2	Temp. Grad	$E_{gef.}$	$E_{beob.}$
0,1 n H_2SO_4/0,1 n Li_2SO_4	10	0,0293	0,0281
„ /0,1 n Na_2SO_4	10	0,0258	0,0263
„ /0,1 n K_2SO_4	10	0,234	0,0214
0,1 n Li_2SO_4/0,1 n Na_2SO_4	10	— 0,0026	— 0,0022
„ /0,1 n K_2SO_4	10	— 0,0062	— 0,0063
0,1 n Na_2SO_4/ „	10	— 0,0041	— 0,0041

Um das Diffusionspotential zwischen zwei versch. konz. Lsgg. eines Elektrolyten zu bestimmen, schlagen E. Cohen und W. Tombrock[2] folgenden Weg ein. Es sei z. B. die Potentialdifferenz zwischen zwei versch. konz. Zinksulfatlsgg. zu bestimmen, deren Ionenkonz. bei der Temp. T^0 C_1, bezw. C_2 seien. Dann kann man zwei galvanische Ketten konstruieren, von denen die eine umkehrbar in bezug auf das Kation, die andere in bezug auf das Anion ist:

$$Zn\Big/\begin{matrix}\text{Zinksulfatlsg.}\\ C_1\end{matrix}\Big/\begin{matrix}\text{Zinksulfatlsg.}\\ C_2\end{matrix}\Big/Zn \quad \text{und}$$

$$SO_4\Big/\begin{matrix}\text{Zinksulfatlsg.}\\ C_1\end{matrix}\Big/\begin{matrix}\text{Zinksulfatlsg.}\\ C_2\end{matrix}\Big/SO_4$$

In der Praxis verwendet man als Elektroden in der ersten Kette 10 proz. Zn-Amalgam, in der zweiten mit Mercurosulfat bedecktes Hg. Die EMK der ersten Kette ist dann $E_1 = \frac{RT}{n \cdot 2} \lg \frac{C_1}{C_2} + \pi$, die der zweiten $E_2 = -\frac{RT}{n_1 \cdot \varepsilon} \lg \frac{C_1}{C_2} + \pi$, wo π das gesuchte Diffusionspotential ist. Da in unserem Falle $n = n_1 = 2$ ist, so ist $\pi = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)$. Zur Bestimmung von π hat man demnach die beiden Ketten hintereinanderzuschalten und die gemessene EMK zu halbieren

Die EMK., welche an der Berührungsstelle zweier Fll. auftritt, ist nach M. Chanoz[3] davon abhängig, ob der Übergang an der

1) C. r. **144**. 1035.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 612.
3) J. de Phys. (4) **6**. 114.

Digitized by Google

Grenzfläche unstetig und scharf oder allmählich erfolgt. Vf. mißt die EMK von Ketten folgender Art:

Lösung 1/Lösung 2/Lösung 1
stetiger Übergang unstetiger Übergang

Nimmt man als Lsg. 2 reines Wasser, als Lsg. 1 die Lsg. eines einzigen, nicht hydrolysierten Elektrolyten, so war keine EMK zu beobachten. Es scheint sich also an dem unstetigen Übergange sehr rasch derselbe Zustand einzustellen, wie am stetigen Übergange. Nimmt man aber zu Lsg. 1 mehr als 2 Ionen, so wird eine EMK beobachtet, deren Richtung meistens so liegt, als ob das Ion mit der größeren Wanderungsgschw. schneller in die Lsg. 2 diffundiert als in stationärem Zustande.

Zur Eliminierung der Fl-potentiale an der Berührungsstelle zweier Elektrolyte einer galvanischen Kette hatte Bjerrum[1] die Zwischenschaltung einer gesättigten KCl-Lsg. vorgeschlagen. R. Abegg und A. C. Cumming haben Versuche zur Auffindung eines noch besser geeigneten Zwischenelektrolyten angestellt und einen solchen für neutrale und saure Lsgg. im $NH_4 \cdot NO_3$ gefunden, dessen Anion und Kation gleiche Bew. besitzt, wie es theoretische Überlegungen erforderlich machen, und von dem Lsgg. mit recht hoher Konz. dargestellt werden können. Für basische Elektrolyte eignet sich $NH_4 \cdot NO_3$ nicht als Zwischenelektrolyt.

Mit konz. Lsgg. hat sich E. W. Biron[2] beschäftigt, und zwar hat er die EMK der Konz-ketten von Lsgg. mit hohen $CdCl_2$-Konzz. untersucht. Dazu bestimmte er die Dichten und die spez. Leitff. K folgender Lsgg.

	Gew.-Proz. $CdCl_2$	g-Äq./l	D_4^{20}	K
I	45,32	7,83	1,5828	0,01612
II	40,65	6,64	1,4974	0,01670
III	24,24	3,31	1,2515	0,02514
IV	5,776	0,662	1,0504	0,1787
V	0,6045	0,0662	1,036	0,003800
VI	0,06073	0,00662	0,9988	0,0005953

Aus diesen 6 Lsgg. wurden Konz-ketten aufgebaut, und zwar mit Cd-Elektroden für die Überführung des Anions, mit Kalomel- und mit Chlorsilberelektroden für die Überführung des Kations.

Die erste Kette war nach Schema

$Cd/m\,CdCl_2 \cdot aq/n\,CdCl_2 \cdot aq/Cd$ aufgebaut, wo $m > n$.

1) Z. f. Elektroch. **13**. 17.

2) J. Russ. Physik. Chem. Gesellsch. **39**. 1506.

Digitized by Google

m	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
n	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
E	0,0024	0,0138	0,0108	0,0283	0,0172	0,0428	0,0281	0,0444	0,0236 Volt.

Kette: $Cd/CdCl_2 \cdot aq/1\,n\text{-}KCl/HgCl/Hg$ (→)

Lsg.	I	II	III	IV	V	VI
E	0,6978	0,7023	0,7181	0,7334	0,7426	0,7324 Volt.

Kette: $Hg/HgCl/m\,CdCl_2 \cdot aq/n\,CdCl \cdot aq/HgCl/Hg$. (→)

m	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
n	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
E	29	41	16	107	92	304	212	481	$315 \cdot 10^{-4}$ V.

Kette: $Ag/AgCl/m\,CdCl_2 \cdot aq/n\,CdCl_2\,aq/AgCl/Ag$ (→)

m	I	I	II	II	III	III	IV	IV	V
n	II	III	III	IV	IV	V	V	VI	VI
E	313	452	171	1063	892	2917	2076	4755	$3632 \cdot 10^{-5}$ V.

Die EMK der beiden letzten Tabellen zeigen, daß die EMK der Konz-ketten unabhängig von der Art der umkehrbaren Elektroden ist.

Kette: $Ag/AgCl/CdCl_2 \cdot aq/1\,n\text{-}KCl/HgCl/Hg$ (←)

Lsg.	I	II	III	IV	V	VI
E	−0,0132	−0,0118	−0,0157	−0,0047	+0,0313	+0,0834 Volt.

Biron berechnet zum Schluß auf Grund seiner Messungen die Überführungszahlen W_a des Anions und W_k des Kations, die in folgender Tabelle enthalten sind. W_a' ist die nach Hittorf berechnete Überführungszahl.

Lsg.	II	III	IV	V
W_k	0,38	0,10	0,37	0,59
W_a	0,68	0,88	0,59	0,54
$W_a + W_k$	1,06	0,98	0,96	1,13
W_a'	1,01	0,76	0,59	0,57

In verd. Lsgg. stimmen also die W_a- und W_a'-Werte gut überein, während in konz. Lsgg. große Unterschiede vorliegen.

Für die EMK einer Konz-kette vom Typus $M/MCl_I/HgCl \cdot Hg \cdot Hg \cdot HgCl/MCl_{II}/M$ hatte Helmholtz die Gleichung

$$A_I - A_{II} = q \cdot r_2 \cdot T \int_{h_I}^{h_I} h \frac{\partial \ln p_1}{\partial h} \cdot \partial h.$$

aufgestellt, in der q die Menge des beim Durchgang einer Stromeinheit in einer Zeiteinheit gelösten Salzes, r_2 die spez. Gaskonst. des Wasserdampfes, $h = \frac{M_2}{M_1}$ die Wassermenge pro Einheit der Salz-

Digitized by Google

menge in der Lsg und p_1 (T, h) den Dampfdruck der Lsg. bedeutet. Diese Gleichung hat J. E. Trevor[1] unter der Annahme zu integrieren gesucht, daß die Beziehung zwischen Dampfdruck und Konz. durch die Theorie der verd. Lsgg. und entweder durch das Ostwaldsche, oder durch das van't Hoff-Rudolphische Verd-gesetz gegeben ist. Im ersten Falle erhält er $A_I - A_{II} = \frac{2q}{M} \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{\alpha_1(1-\alpha_2)}{\alpha_2(1-\alpha_1)}$ und im anderen Falle $A_I - A_{II} = \frac{q}{M} \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{\alpha_1^3(1-\alpha_2)^4}{\alpha_2^3(1-\alpha_1)^4}$, wo M das Molekulargewicht und α der Diss-grad des Salzes ist.

Zur Berechnung der EMK von konz. Fl-ketten leitet P. Henderson[2] eine thermodynamische Formel ab, indem er die Natur der Übergangsschicht zwischen den Lsgg. als bekannt annimmt. Er setzt eine Schicht voraus, die kontinuierlich aus allen Mischungen der beiden betreffenden Lsgg. hergestellt ist. Liegen verd. Lsgg. gleicher Konz. vor, z. B. von HCl und KCl, und setzt man die Beww. des $H' = u_1$, des $K' = u_2$ und des $Cl' = v$, so ist $\pi = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{u_1 + v}{u_2 + v}$. Für beliebige Zus. der Lsgg. und beliebige Wertigkeit der Ionen erhält man eine analoge, ziemlich einfache Formel, die allerdings nur unter Annahme vollkommener Diss. der gelösten Elektrolyte gilt. Bedeuten u und v die Beww. der Kationen und Anionen, c ihre Konzz. und w ihre Wertigkeiten, und setzt man $U_1 = u_1 \cdot c_1 + u_2 \cdot c_2 + u_3 \cdot c_3 + \ldots$ $U_1' + u_1 \cdot w_1 \cdot c_1 + u_2 \cdot w_2 \cdot c_2 + \ldots$, so wird allgemein

$$\pi = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1' - V_1') - (U_2' + V_2')} \cdot \ln \frac{U_1' + V_1'}{U_2' + V_2'}.$$

Zur Prüfung dieser Formel wurden Ketten mit gleich konz. Lsgg. von H_2SO_4, K_2SO_4, Na_2SO_4, Li_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ untersucht, für die sich die allgemeine Formel vereinfacht zu $\pi = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{u_1 + 2v}{u_2 + 2v}$. Die gemessenen und berechneten Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten.

Konz.	EMK der ganz. Kette Berechn.	Gemessen	Konz.	EMK d. ganz. Kette Berechn.	Gemess.	Konz.	EMK d. ganz. Kette Berechn.	Gemess.
1. $H_2SO_4 - K_2SO_4$			2. $H_2SO_4 - Na_2SO_4$			3. $K_2SO_4 - Na_2SO_4$		
0,1	0,0149	0,0159	0,1	0,0187	0,0206	0,1	0,0037	0,0043
0,04	0,0161	0,0159	0,04	0,0205	0,0208	0,04	0,0040	0,0046
0,03	0,0165	0,0170	0,02	0,0209	0,0190	0,02	0,0036	0,0041
0,02	0,0168	0,0155						

1) J. Physic. Chem. **11**. 283. 2) Z. physik. Chem. **59**. 118.

Digitized by Google

Die Übereinstimmung ist genügend und besser, als bei einigen Ketten, die aus Salzsäure und Chloriden zweiwertiger Metalle aufgebaut worden waren.

In einer sehr eingehenden und sorgfältigen Arbeit untersuchen Th. W. Richards und G. S. Forbes[1] die Energieänderungen, die bei der Verd. von Zink- und Cadmiumamalgamen auftreten, indem sie die EMKK zwischen Amalgamen versch. Konz. bestimmen, um dadurch die Theorie der Amalgamkonz-ketten in exakter Weise zu bestätigen. Die verwendeten Materialien wurden in peinlichster Weise gereinigt.

Bei der Bestimmung der Dichten der Amalgame ergab sich, daß beim Mischen der Bestandteile eine Vol-veringerung stattfindet.

% Zn	Dichte von Zinkamalgamen: Dichte des Amalgams bei 20°	% Cd	Dichte von Cadmiumamalgamen: Dichte bei 20°
0,180	13,530	0,37	13,527
0,644	13,493	0,74	13,503
0,733	13,482	1,48	13,456
0,821	13,472	2,35	13,406
		2,39	13,405
		2,97	13,370

Erwähnenswert ist die originelle Form der benutzten Elemente, in welcher sich versch. Amalgame zu gleicher Zeit in demselben Elektrolyten befanden. Die gefundenen Potentiale sind bis auf 0,00001 Vol. genau. Die Zinkamalgame lieferten Potentiale, die kleiner waren als die nach den Gasgesetzen berechneten, Cadmiumamalgame hingegen solche, die größer waren. Die regelmäßigen und symmetrischen Kurven, die man so erhielt, zeigten, daß diese Abweichungen sich mit zunehmender Verd. sehr weitgehend der Null näherten. Bei den verdünntesten Amalgamen fand sich der engste Anschluß an die Gasgesetze, der bisher jemals beobachtet worden ist. In Fig. 20 sind die Abwei-

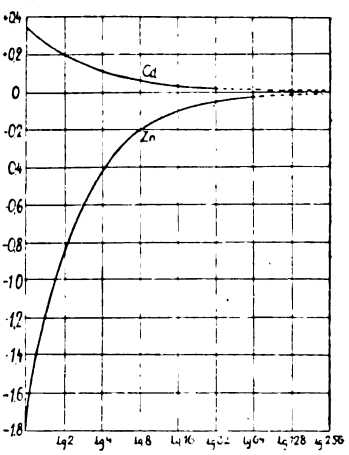


Fig. 20.

1) Z. physik. Chem. 58. 683.

Digitized by Google

chungen der Potentiale von den auf Grund der Gasgesetze berechneten Werten graphisch aufgetragen, und zwar sind die Abweichungen in Millivolt als Ordinaten, die Logarithmen der Konzz. als Abszissen eingetragen. Die konzentriertesten Amalgame enthalten je 1,87 g-Atome im Liter.

Der Temp-koeff. des Potentials der Cadmiumamalgamketten ergab sich als nahezu identisch mit dem Druck-Temp-koeff. eines idealen Gas, derjenige der Zinkamalgamketten war etwa um 3 % größer. Die Verd-wärme der Amalgame wurde unmittelbar nach einer neuen und zuverlässigen kalorimetrischen Methode bestimmt, indem sich die gemessenen Hg- und Amalgammengen, durch eine herausziehbare Wand getrennt, in einem besonders geformten Kalorimeter befanden. Beim Herausziehen der Scheidewand wurde ein Uhrwerk ausgelöst, welches einen Rührer in Bewegung setzte. Es ergab sich, daß Amalgame mit weniger als 1 % Zink sich mit Hg unter Abkühlung mischen. Die Verd-wärme eines 0,91 proz. Zinkamalgams beim Verdoppeln des Vol. betrug 0,052 Kilojoule, während beim Verd. eines 3proz. Cadmiumamalgams keine Wärmetönung bemerkt wurde. Die Wärmetönungen ergaben im Verein mit den Potential-Temp-koeff. eine sehr gute Bestätigung der Helmholtzschen Formel. Im Gegensatz hierzu reicht eine von Cady[1] aufgestellte Formel:

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{v_2}{v_1} + \frac{U}{\nu F}$$

nicht zur Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen aus. Die Abweichungen der Zinkketten führen Richards und Forbes auf teilweise Polymerisation, die der Cadmiumketten auf abnorme osmotische Drucke zurück, ohne daß sich allerdings schon Genaueres aussagen läßt.

H. M. Goodwin und H. A. Wentworth[2] haben die Nernstsche Theorie der Konz-ketten an geschmolzenen Salzen geprüft, indem sie als Lsg-mittel $NaNO_3$ benutzten und darin $AgNO_3$ und später auch $AgClO_3$ lösten. Als Elektroden in den beiden Elektrolyten versch. Konz. dienten versilberte Pt-drähte. Die Vff. zeigen, daß man für das Verhältnis der Ionenkonzz. mit erlaubter Annäherung das Verhältnis der Salzkonzz. c setzen darf. Die Lsgg. von $AgNO_3$ in $NaNO_3$ ergaben folgende Werte.

---

1) J. Physic. Chem. **2**. 551 (1898); **3**. 107 (1899).
2) Phys. Review **24**. 77.

Digitized by Google

c_1	c_2	Temp.	Ebeob.	Eberechn.
0,00986	0,06206	350°	— 0,1014	— 0,0986
0,00986	0,0206	350°	— 0,0996	— 0,0986
0,00986	0,1220	337°	— 0,1335	— 0,1320
0,06206	0,1220	349°	— 0,0370	— 0,0362
0,5565	0,1220	340°	+ 0,0781	+ 0,0800
0,5565	0,00986	340°	+ 0,2094	+ 0,2130
0,5250	0,04999	329°	+ 0,1230	+ 0,1220

Bei höheren Konzz. traten Abweichungen auf, da die gemachten Voraussetzungen dann nicht mehr zutreffen. Ebenso läßt sich die einfache Konz-kettenformel nicht mehr anwenden, wenn man $AgClO_3$ in $NaNO_3$ auflöst, da hier eine Umsetzung zwischen Lsg-mittel und gelöstem Stoff stattfindet. In diesem Falle ergaben sich folgende Werte.

c_1	c_2	Temp.	Ebeob.	Eberechn.
0,0756	0,0358	349°	0,037	0,040
0,0756	0,0235	332°	0,053	0,060
0,0756	0,0235	345°	0,053	0,061
0,294	0,0235	345°	0,116	0,136
0,294	0,0235	357°	0,116	0,136
0,493	0,0756	356°	0,093	0,101

Elektrodenpotentiale.

Absolutes Potential. — Zur Bestimmung des absoluten Potentials der Kalomelelektrode hat W. Palmaer[1] sorgfältige und eingehende Untersuchungen ausgeführt, von denen er schon früher[2] einen Auszug gebracht hat und die er nun ausführlich veröffentlicht.[3] Es kann daher auf den früheren Bericht[2] verwiesen werden. Aus den Versuchen mit Tropfelektroden in Cyankaliumlsgg. wird das absolute Potential der Dezinormalelektrode gefunden zu — 0,57353 Volt, und aus den Versuchen in H_2S-Lsgg. zu — 0,57296 Volt; im Mittel also:

0,1 norm. KCl-Lsg. mit Hg_2Cl_2 gesättigt/Hg = — 0,5732 ± 0,0003 Volt bei + 18°, wobei das Minuszeichen angibt, daß die Lsg. neg. und das Metall pos. geladen ist.

W. Palmaer bringt dann eine eingehende Kritik der Arbeiten Jean Billitzers, die dasselbe Problem behandeln. Es werden dabei

1) Z. f. Elektroch. **9**. 754 (1903).
2) Dieses Jahrb. **10**. 311 (1903).
3) Z. physik. Chem. **59**. 129.

Digitized by Google

die bisher ausgeführten Nachprüfungen der Arbeiten Billitzers zusammengestellt und ebenso die hauptsächlichsten sonstigen Bedenken, die gegen diese Arbeiten erhoben werden müssen, und daraus wird gefolgert, daß das von Billitzer gefundene Resultat (etwa + 0,1 Volt für die Dezinormalelektrode) unrichtig ist.

Als „Neutralpunkt der Wasserstoffelektrode" bezeichnen R. Lorenz und A. Mohn[1] die EMK der Wasserstoffelektrode unter 1 Atm. H_2-Druck gegen reines Wasser, gemessen an platiniertem Pt. Eine direkte Bestimmung dieser EMK ist nicht möglich, da nach Nernst bei Anwendung reinen Wassers undefinierbare Potentiale entstehen. Um die gesuchte EMK dennoch zu erhalten, machen die Vff. die Annahme, daß die bei den Potentialmessungen verwendeten saueren und alkalischen Elektrolyte in allen Konzz. vollständig ionisiert seien, und daß ferner die Potentiale des H_2 diesen Elektrolyten gegenüber bekannt seien. Trägt man nun die Konzz. der Elektrolyte in Potenzen von 10 in gleichen Abständen als Abszissen, die zugehörigen Potentiale als Ordinaten in ein Koordinantensystem ein, so liegen die Potentiale auf zwei geraden Linien, die gegeneinander konvergieren und sich im Neutralpunkte bei der Abszisse 10^{-7} $H^{\cdot}$ schneiden. Die alkalischen und sauren Lsgg. gleicher Konz. werden als „korrespondierende Lsgg." bezeichnet. Eine Methode zur Bestimmung des Neutralpunktes besteht dann darin, die EMK der Wasserstoffelektrode in verd. Säuren und Alkalien zu ermitteln, die erhaltenen Werte graphisch aufzutragen und bis zum Schnittpunkte der beiden Linien, der sauren und der alkalischen, zu extrapolieren. Als zweite Methode ergibt sich die Messung der EMKK der H_2-Elektrode in beliebigen korrespondierenden saueren und alkalischen Lsgg., als deren Mittelwert sich dann der Neutralpunkt ergibt. Eine Reihe von Potentialmessungen der Wasserstoffelektrode in HCl- und NaOH-Lsgg. gegen eine Dezinormalkalomelelektrode ergab für den Neutralpunkt Werte, die zwischen 0,747 und 0,756 lagen. Die Vff. nehmen daher für den Neutralpunkt der H_2-Elektrode gegen die Dezinormalelektrode den Wert 0,75 Volt an.

Metallpotentiale. — Zur Frage nach dem Verhältnis der elektrolytischen Lsg-tensionen in versch. Lsg-mitteln hat sich E. Abel[2] geäußert. Vf. hat früher dargelegt, daß zwischen den Lsg-tensionen C_I und C_{II} eines Metalles in zwei Lsg-mitteln I und II bei — im allgemeinen wohl kaum bestrittener — Annahme spez. Teilungskoeff.

1) Z. physik. Chem. **60**. 422.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 305.

Digitized by Google

für Ionen (k_K bezw. k_A) die Beziehung $C_{II} : C_I = k_K$ herrscht, bei Verwerfung dieser Annahme hingegen die Beziehung $C_{II} : C_I = \sqrt{K_{II} \cdot k : K_I}$ gelten müsse, wenn K_I und K_{II} die elektrolytischen Diss-konstt. des als binär vorausgesetzten Elektrolyten in I und II und k den Verteilungskoeff. des undiss. Anteils bedeuten. Nach der ersten Gleichung ist die zahlenmäßige Ermittelung des Verhältnisses der Lsg-tensionen in versch. Medien auf das engste mit der Messung der Potentialdifferenzen an deren Grenzfläche verknüpft, zu deren Festlegung bisher bekanntlich kein einwandfreier Weg gefunden ist. Die zweite Beziehung würde von vornherein eine Abhängigkeit der Lsg-tensionen von Anion bezw. Kation wahrscheinlich machen. Das Vorhandensein spez. Teilungskoeff. der Ionen würde mit dem experimentellen Nachweise der Unabhängigkeit des Potentials von dem aniogenen Bestandteile des gelösten Metallsalzes erwiesen sein. Die Bündigkeit dieses Schlusses ist an die stillschweigende Voraussetzung geknüpft, daß das Produkt $K_{II} \cdot k : K_I$, von dem ein jeder Faktor von der Natur des Anions und Kations abhängig ist, nicht etwa an sich von der Beschaffenheit des Anions und Kations, also von der speziellen Natur des Elektrolyten unabhängig ist — wobei diese Unabhängigkeit eben infolge obiger Beziehung in gleichem Umfange zu Recht bestehen müßte wie die der Lsg-tensionen vom aniogenen bezw. katiogenen Bestandteile —, eine Annahme, für die keine sie hinreichend stützende experimentelle Tatsache vorlag. Aber andererseits führt eine von P. Walden aufgestellte Gesetzmäßigkeit, nach der sich in Lsgg. gleichen Diss-grades die dritten Wurzeln aus den Verdd. umgekehrt verhalten wie die DEE (E) der entsprechenden Lsg-mittel, zu einer Beziehung, die einer von E. Baur aufgefundenen Regelmäßigkeit $\sqrt{K_{II} \cdot k : K_I} = c_{II} : c_I = \left(\frac{E_{II}}{E_I}\right)^3$ nahesteht, wo c die Lsll. bedeuten. Indessen stimmt die Waldensche Gesetzmäßigkeit nur mäßig, so daß für die Unabhängigkeit des Ausdruckes $K_{II} \cdot k : K_I$ kein Anhalt gewonnen ist. Im Gegenteil spricht dies vielmehr gegen die Unabhängigkeit. Andererseits hat van Laar im Anschluß an Messungen Waldens gezeigt, daß die gesättigten Lsgg. in versch. Lsg-mitteln gleichen Diss-grad besitzen. Darin erblickt Abel ein Argument zugunsten der Annahme spez. Teilungskoefff. für Ionen und damit auch zugunsten der Gleichung $C_{II} : C_I = k_K$.

M. Grassi[1] beschäftigt sich mit der Nernstschen Theorie des Lsg-druckes und der Zers-spannungen und zeigt, daß die Be-

1) Nuovo Cim. (5) **13**. 202.

Digitized by Google

rechnungen Lehfeldts, nach denen eine Zn-Elektrode zur Herst. des Gleichgewichtes zwischen Lsg- und osmotischem Druck pro qcm 1,27 g Zn in Lsg. senden müßte und die schon von Fr. Krüger als falsch nachgewiesen sind, irrtümlich sind. Er zeigt, daß die gelöste Menge Zn mit der Erfahrung nicht im Widerspruch steht, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die Elektrizität in der Lsg. eine einfache Schicht nächst der Elektrodenfläche bildet.

Die sehr wichtige Frage nach der EMK von Metallen unter versch. Bedingungen ist bisher experimentell wenig in Angriff genommen worden. Th. W. Richards und G. E. Behr[1] haben nun die EMK des Eisens unter versch. Bedingungen und den Einfluß von okkludiertem Wasserstoff untersucht. Um ein „reines“ Eisen zu gewinnen, führten die Vff. Klaviersaitendraht von guter Qualität unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln in Ferrinitrat über, welches sich durch Umkristallisieren leicht weiter reinigen läßt. Das umkristallisierte Nitrat wurde durch mäßiges Erhitzen in basisches Nitrat verwandelt, gepulvert und zum Abtreiben aller Stickoxyde auf Rotglut erhitzt, wodurch man ein feines, schwammiges Pulver erhält, das sich im Wasserstoffstrom leicht reduzieren läßt. Das so erhaltene Fe besitzt graue Farbe und poröse Struktur und enthält noch geringen Menge H_2 und wohl auch Oxyde oder Sauerstoff, weshalb das reduzierte Eisen in einer H_2-Atm. aufbewahrt wurde.

Die EMK dieses Eisens wurde in einer normalen Lsg. von $FeSO_4$ bestimmt und es wurde gefunden, daß sie zuerst sehr durch ein vorangegangenes Aussetzen an die Luft beeinflußt wird. Durch längeres Eintauchen in Ferrosulfatlsg. wurde ein konstanter und wohl auch zuverlässiger Wert der EMK erhalten. Dieser Wert wurde durch Drucke, die auf das Eisen vorher ausgeübt worden waren, dauernd nicht verändert. Obwohl das ursprünglich poröse Eisen durch einen Druck von 350000 kg/qcm kalt zusammengeschweißt worden war, hatte sich die EMK nicht merklich geändert. Diese Tatsache stimmt mit der Springschen Hypothese von den kompressiblen Atomen zusammen. Messungen der Veränderung der freien Energie von Eisen — an einem Drahte während eines Zuges, der ausreichte, um ihn zu zerreißen — ergaben, daß diese Veränderung sehr klein sein muß. Hier weisen die Vff. auf Fehler hin, die bei früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand gemacht worden sind. Was die Potentiale des Eisens anbetrifft, so ergab sich, daß bei niedriger Temp. reduziertes Fe eine um mindestens 0,02 Volt höhere EMK be-

1) Z. physik. Chem. 58. 301.

Digitized by Google

sitzt als geschmolzenes Fe. Setzt man das Potential der Kalomelnormalelektrode gleich 0,56 Volt, so hat reines kompaktes Fe ein Einzelpotential von 0,15 Volt und schwammiges oder poröses Fe ein solches von 0,17 bis 0,18 Volt in normaler Ferrosulfatlsg. 0,15 Volt wurde als Normalwert angenommen. Die niedrigeren Werte früherer Forscher dürften wohl auf das Sauersein der Lsgg. und auf ungenügendes Warten bei der Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen sein. Diese Potentialwerte werden durch plötzliches Abkühlen des Eisens von hoher auf niedrige Temp. nicht wesentlich beeinflußt. Der Potentialunterschied der versch. Eisenformen läßt sich wahrscheinlich auf die versch. Größe ihrer einzelnen Teilchen zurückführen.

Was nun den Wasserstoffgehalt des Eisens anbetrifft, so wurde gefunden, daß feinpulveriges, bei niedriger Temp. reduziertes Fe Wasserstoff aufnehmen kann, ohne daß die EMK dadurch beeinflußt wird. Wenn das Metall von H_2 vollständig bedeckt ist, so vermindert sich die EMK. Es ist wahrscheinlich, daß solchermaßen festgehaltener Wasserstoff nur adsorbiert ist oder als mol. Wasserstoff festgehalten wird. Beim Abschrecken des Eisens in Wasser jedoch, sei es in einer H_2- oder in einer N_2-Atm., wird der H_2 in einer aktiven Form aufgenommen, die das einzelne Potential um 0,15 Volt erhöht. Dieser Wasserstoff wird in Ferrosulfatlsg. sehr schnell ausgetrieben, in H_2O und in K_2SO_4-Lsg. dagegen sehr langsam, wobei das Potential auf seinen Normalwert zurückkehrt. Das dabei entw. Gas wurde als Wasserstoff identifiziert. Eine kleine Menge dieser aktiven Wasserstofform wird vom Eisen auch aus heißem Wasserstoff aufgenommen. Der solchermaßen vom Eisen okkludierte aktive Wasserstoff scheint in jeder Hinsicht demjenigen gleich zu sein, den Eisen in Ggw. naszierenden Wasserstoffs aufnimmt, gleichgültig, ob dieser auf chem. oder auf elektrolytischem Wege bereitet wird. Eine Erklärung für diese Tatsachen dürfte wohl darin zu suchen sein, daß der aktive gelöste Wasserstoff zwar diss., aber nicht ionisiert ist.

In einer kurzen Erwiderung wendet sich E. Heyn[1] gegen die Annahme von Richards und Behr, daß der im abgeschreckten Eisen enthaltene Wasserstoff aus dem Abschreckwasser stamme. Heyn, der nicht Eisenschwamm sondern Eisen untersucht hatte, besteht auf seiner Ansicht, die er durch frühere Experimente[2] gestützt hatte und nach der der Wasserstoff aus der Gasatm. stammt, in welcher das Eisen geglüht worden war. Damit ist allerdings nichts

1) Z. physik. Chem. **58**. 761.
2) Stahl und Eisen **20**. 837 (1900).

Digitized by Google

gegen den Richardsschen Befund gesagt, nach dem beim abgeschreckten Eisenschwamm der Wasserstoff doch aus dem Abschreckwasser stammt.

Vor mehreren Jahren hatte Bose angegeben, daß sich das Potential einer Drahtelektrode beim Tordieren ändert. E. Guillaume[1] weist jetzt nach, daß eine derartige Potentialänderung bei reinen polierten Drähten nicht zu konstatieren ist, wohl aber bei Drähten, deren Oberfläche durch das Tordieren verändert wird, wie bei Cu oder Zn. Vf. zeigt dann, daß sich auch ein Draht mit künstlicher Oberfläche, Ag mit AgJ, Pt mit Kaolin oder mit Gelatine, bei der Torsion entsprechend verhält.

Die Abhängigkeit des Potentials von der Natur der Legierungen hat N. Puschin[2] untersucht, um dann aus dem Verlauf der Potentialkurven Schlüsse auf die Konstitution der Legierungen ziehen zu können, wozu bisher hauptsächlich thermometrische und mikroskopische Untersuchungen gedient haben. Es mögen M_1 und M_2 zwei Metalle sein, M_1 weniger edel als M_2, deren Potentiale gegen denselben Elektrolyten p_1 und p_2 sind. Stellt man dann ein Element aus M_1, der Legierung $M_1 + M_2$ und der wäss. Salzlsg. eines der beiden Metalle zusammen, so wird die EMK dieses Elementes durch die Natur der Legierung $M_1 + M_2$ bestimmt, und es lassen sich versch. Typen von Potentialkurven in ihrer Abhängigkeit von der Zus. der Legierung unterscheiden. 1. Beide Metalle bilden miteinander weder feste Lsgg. noch chem. Verbb., so daß also ein mechanisches Gemenge der beiden Komponenten vorliegt, die demnach ihre chem. und elektrischen Eigenschaften behalten. Die Legierung wird also gegen den Elektrolyten das höhere Potential des weniger edlen Metalles M_1 haben, so daß die EMK des Elementes gleich Null ist (Typus I der Fig. 21). 2. Bilden die beiden Metalle miteinander eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, so werden sich auch die Potentiale p kontinuierlich von p_1 bis p_2 ändern müssen, wobei die Potentialkurve eine der drei Gestalten a, b und c annehmen kann (Typus II). 3. Ist die Reihe der Mischkristalle unterbrochen, d. h. sind M_1 und M_2 im festen Zustande nur teilweise miteinander mischbar, so tritt Typus III

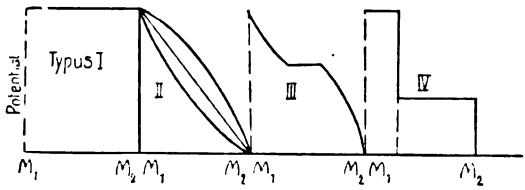


Fig. 21.

1) Arch. sc. phys. et nat. (4) **24**. 389.

2) J. Russ. Physic.-Chem. Ges. **39**. 13, 353, 528, 869; Z. anorg. Chem. **56**. 1. Ref. nach Chem. Centralbl. **78**. I. 1724; II. 1315, 2026. **79**. I. 108.

Digitized by Google

auf. 4. Bilden beide Metalle eine „intermetallische“ Verb., $M_{1(n)}\,M_{2(m)}$, so tritt sie als selbständiges chem. Individuum mit eigenem Potential auf, Typus IV. 5. Beim Zustandekommen mehrerer intermetallischer Verbb. erhält die Potentialkurve die Gestalt vom Typus V, Fig. 22. 6. Bildet die intermetallische Verb. mit den beiden Metallkomponenten feste Lsgg., aber nur von seiten dieser Komponenten, so erhält man Typus VI. 7. Bildet die intermetallische Verb. feste Lsgg. mit beiden Komponenten und dazu von beiden Seiten, wie dies durch das Erstarrungsdiagramm VIIa gezeigt ist, so hat die Potentialkurve die Form des Typus VII.

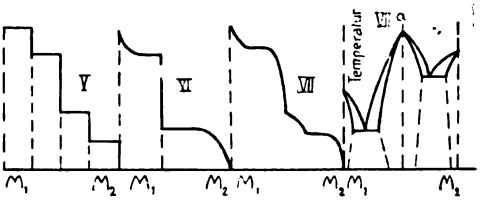


Fig. 22.

Nach W. Ostwald erhält man konstante Ketten aus zwei Metallen nur dann, wenn die betreffenden Metalle mit Lsgg. von Salzen umgeben sind, die dasselbe Metall als Kation enthalten, d. h. wenn die Ketten nach dem Schema $M_1/M_1X/M_2X/M_2$ aufgebaut sind. Ketten mit Metallegierungen müßten dementsprechend nach dem Schema $M_1/M_1X/M_1X + M_2X/M_1 + M_2$ zusammengesetzt sein. Das Verhältnis der Kationenkonzz. in der die Legierung umgebenden Lsg. ergibt sich aus der Nernstschen Formel $E = \frac{RT}{n} \lg \frac{P}{p}$ und muß dem Verhältnis der Lsg-tensionen der betreffenden Metalle gleich sein, d. h. $p_1 : p_2 = P_1 : P_2$. Da die Lsg-tensionen der meisten Metalle meistens sehr stark voneinander abweichen, so ergibt sich in vielen Fällen die Konz. von M_2X gleich Null. Dementsprechend erscheint als Normalelektrolyt für Metallegierungen die Lsg. von M_1X. Die Potentiale der Metallegierungen darf man also nur mit dem Potential des weniger edlen Metalls vergleichen, wobei als Normalelektrolyt die Salzlsg. dieses Metalles fungieren muß. Da sich die EMK der untersuchten Ketten mit der Zeit oft recht bedeutend ändern, wurden sie immer erst nach 12 Stunden bestimmt, und zwar nach der Poggendorfschen Methode, die von Trechzinsky etwas abgeändert worden war.

Puschin sucht seine theoretischen Betrachtungen durch Untersuchung geeigneter Systeme zu bestätigen und betrachtet die Verbb. von unzweifelhaften Metallen wie Zn, Cd, Pb, Sn, Cu und Ag mit unzweifelhaften Nichtmetallen, wie S, Se, Te, P, As und Sb.

I. Schwefelwasserstofftypus. Die Kette $Ag/{}^1/_7\,n\,AgNO_3/AgSe_x$ zeigt bei sämtlichen Silber-Selenverbb. von 0 bis 33,2 Atomproz. Se ein Potential, das dem des reinen Ag annähernd gleich ist. Eine

Digitized by Google

weitere Vergrößerung des Se-Gehaltes drückt das Potential um 200 Millivolt herab, worauf nach weiterem Sinken auf 240 Millivolt wieder Konstanz eintritt. Die Diskontinuität bei 33 bis 34 Atomproz. Se entspricht der Bildung der Verb. Ag_2Se. Die Ag-Te-Legierungen weisen vollkommene Analogie mit den Ag-Se-Legierungen auf und besitzen in der Potentialkurve ebenfalls einen Knick, der der Verb. Ag_2Te entspricht. Die Potentialkurven der Legierungen des Ag mit Se und mit Te werden durch Typus IV dargestellt. Etwas anders verhält sich Cu in seinen Legierungen mit Te, deren Potentialkurve dem Typus VII zu entsprechen scheint, indem zwei Verbb. Cu_2Te und CuTe auftreten, die sich ineinander lösen können. Dieser festen Lsg. entspricht vielleicht das natürlich vorkommende Mineral Ricardit Cu_4Te_3. Pb und Te bilden eine Verb. PbTe, deren Potential sich von dem des Pb und des Te unterscheidet. Von seiten dieser Verb. PbTe lassen sich mit reinem Pb feste Lsgg. von beschränkter Konz. bilden, während dies mit reinem Te nicht stattfindet. Diese Folgerungen aus der Potentialkurve stehen im Einklang mit den Ergebnissen der thermischen Untersuchungen. Sn und Te geben ebenfalls eine Verb. SnTe, deren Potential von dem des reinen Sn und Te versch. ist. Über das etwaige Vorliegen fester Lsgg. gibt die Potentialkurve keinen Aufschluß. Hiermit ist also auf elektromotorischem Wege die Existenz der Verbb. Ag_2Se, Ag_2Te, Cu_2Te, CuTe, PbTe und SnTe nachgewiesen. Es ist charakteristisch, daß in den intermetallischen Verbb., welche die Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems enthalten, die mit dem letzteren verbundenen Metalle stets den Wasserstoff der entsprechenden H_2-Verb. des Metalls der sechsten Gruppe ersetzen.

Aus der Bronzegruppe wurden die Legierungen des Sn mit Cu untersucht. Die Potentialkurve entspricht dem Typus V und beweist das Auftreten der Verbb. $SnCu_2$ und $SnCu_3$, während sich SnCu und $SnCu_4$ elektromotorisch nicht nachweisen ließen. Bei den Sn-Ag-Legierungen läßt die Potentialkurve das Vorhandensein einer Verb. $SnAg_3$ erkennen, vielleicht auch nach einer zweiten Verb. $SnAg_5$ oder $SnAg_6$.

Sn und Au bilden zwei Verbb., Sn_2Au und SnAu, miteinander. Die Existenz der Verb. Sn_4Au, welche sich aus dem Verlauf der Schmelzkurve nachweisen läßt, war elektromotorisch nicht zu erkennen.

Sn und Bi bieten das interessante Beispiel eines mechanischen Gemenges der beiden Komponenten. Dementsprechend besitzen sämtliche Legierungen das Potential des reinen Sn, Typus I. Ebenso

Digitized by Google

verhalten sich die Sn-Cd-Legierungen, nur daß sich von seiten des Cd her Mischkristalle bis zu einem Sn-Gehalte von 7 Atomproz. bilden.

Das Studium der Potentiale der Zn-Cu-Legierungen führt zu dem Schlusse, daß hier mindestens vier Verbb. auftreten können: Zn_6Cu, Zn_2Cu, $ZnCu$ und $ZnCu_2$. Die Eigenschaften der Zn-Ag-Legierungen wiederholen mit merkwürdiger Ähnlichkeit die Eigenschaften der Zn-Cu-Legierungen. Auf Grund der Potentialkurve kann man schließen, daß Zn und Ag die Verbb. Zn_6Ag, Zn_1Ag, n_2Ag, ?, $ZnAg_2$ miteinander bilden. Über die Existenz der Verb. ZnAg gibt die Kurve keinen Aufschluß.

Die Potentialkurve der Zn-Au-Legierungen weist auf das Zustandekommen der Verbb. Zn_6Au, Zn_2Au und ZnAu hin, von denen Zn_6Au mit Zn und wahrscheinlich auch ZnAu mit Zn_2Au Mischkristalle zu bilden vermögen. Cd und Cu bilden nur eine Verb., Cd_2Cu, die mit Cd feste Lsgg. von beschränkter Konz. zu bilden vermag.

Im Anschluß an die elektromotorische Untersuchung dieser Gruppe stellt Puschin die Atomverbb. der Metalle der ersten und zweiten Gruppe zusammen, wobei sich ergibt, daß die leichten Metalle der zweiten Gruppe sich hauptsächlich mit schweren Metallen der ersten und andererseits die leichten Metalle der ersten Gruppe sich hauptsächlich mit den schweren Metallen der zweiten Gruppe verbinden. Die gewöhnlichen Typen dieser Verbb. sind R_6X, R_2X und RX, obwohl vom Standpunkte der Valenzlehre aus nur der Typus RX_2 berechtigt wäre.

Als dritte Gruppe hat Puschin die Aluminiumbronzen untersucht, wobei als Elektrolyt eine klare Lsg. von $Ca(OH)_2$ benutzt wurde, in welcher das Al eine starke Lsg-tension aufweist, ohne allzu stark angegriffen zu werden. Al und Cu bilden die Verb. AlCu, während die von Le Chatelier thermisch nachgewiesenen Verbb. Al_2Cu und $AlCu_3$ elektromotorisch nicht aufgefunden wurden. Ganz analog bildet Al mit Ag nur die Verb. AlAg.

Sb und Bi bilden nach dem Verlauf ihrer Potentialkurve eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, was auch thermisch nachgewiesen ist. Festes Pb scheint bis 20 Atomprozente Sn aufzulösen, während andererseits Pb in Sn unlsl. ist. Im Gegensatz zu diesen elektromotorischen Befunden läßt sich aus den Erstarrungskurven kein Anhalt für eine derartige Lsl. entnehmen. Sb und Zn bilden die Vbb. Sb_2Zn_3 und SbZn, entsprechend den Phosphorwasserstoffen PH_3 und PH_2. Zwischen As und Sn konnte nur die Bildung von As_3Sn_2 nachgewiesen werden, wenn KOH als Elektrolyt benutzt

Digitized by Google

wurde. Bei Verwendung von H_2SO_4 scheint noch ein Potentialsprung vorhanden zu sein, der der Verb. AsSn entspricht. Unter Umständen kann also nach der Potentialmethode die Existenz mancher fester Phasen übersehen werden. Insbesondere kommt dies dann vor, wenn von zwei koexistenten festen Phasen beide gleiche Lsgs-tensionen aufweisen. Die Potentialkurven der Legierungen von Sn und Sb zeigen in KOH einen Sprung bei SbSn, in H_2SO_4 außerdem noch einen bei Sb_2Sn_3. Der Verlauf der Potentialkurven der Sb-Ag-Legierungen weist einerseits auf die Bildung der Verbb. $SbAg_2$ und $SbAg_3$ hin, andererseits auf das Vorhandensein fester Lsgg. von $SbAg_2$ in Sb, von $SbAg_3$ in $SbAg_2$ und von Ag in $SbAg_3$. Sb und Ni geben die Verb. SbNi. Am Schlusse dieses Teiles der Untersuchung stellt Puschin die intermetallischen Verbb. von P, As und Sb zusammen, die sämtlich nach dem Typus PH_3 oder PH_2 zusammengesetzt sind.

Pb und Cu bilden weder chem. Verbb. noch feste Lsgg. miteinander. Hingegen vermag sich Pb etwas in festem Ag zu lösen. Aus dem Verlaufe der Potentialkurve der Pb-Bi-Legierungen ergibt sich, daß von seiten des Bi her sich feste Lsgg. des Pb in Bi bilden, dagegen keine von seiten des Pb. Die Potentialkurven der Pb-Sb-Legierungen weisen darauf hin, daß festes Sb bis zu 12 Atomproz. Pb aufnimmt. Pb vermag sich ferner in festem As aufzulösen. Atomverbb. scheint das Blei mit As, Sb und Bi nach den Puschinschen Untersuchungen nicht zu bilden. Jedoch dürfen die vielfachen Widersprüche mit den thermischen Ergebnissen nicht verhehlt werden. Schließlich bestimmt Puschin noch die Potentiale der Legierungen des Sn mit Ni, Co, Fe, Mn und Cr.

Puschin hält die Potentialmessung für ein wertvolles Hilfsmittel zur Erforschung der Natur der Legierungen. Im besondern schließt Vf., daß die Tendenz, intermetallische Atomverbb. zu bilden, bei den verschiedensten Metallen stark entw. ist. Die Zus. dieser Verbb. entspricht meist den üblichen Typen. Dabei verbinden sich die Metalle der ersten drei Gruppen des periodischen Systems mit den Metallen der 6., 5 und teilweise auch der 4. Gruppe nach den Typen der entsprechenden H-Verbb.; dagegen widersprechen die Atomverbb. der typischen Metalle untereinander, wie dies an den Legierungen der Bronze- und Messinggruppe zu sehen war, öfters den üblichen Anschauungen über die Wertigkeit dieser Metalle. Die Metalllide des P, As, Sb, Se und Te bilden ein natürliches Zwischenglied zwischen den eigentlichen Metallverbb. und ihren Sulfiden und Oxyden.

Digitized by Google

Ch. M. van Deventer und H. van Lommel[1] haben sich mit der Stellung des Al in der Spannungsreihe beschäftigt, der man seit den Arbeiten B. Neumanns die Reihenfolge Mg, Al, Mn, Zn gegeben hatte. Für diese Aufeinanderfolge der Metalle spricht auch nach den Versuchen der Vff. das chem. Verhalten des amalgamierten Al, sowie die Stromstärke einer Al-Säure-Zn-Kette, die auf den Einfluß eines halbisolierenden Häutchens hindeutet, ferner die Stromrichtung bei Verwendung verschiedenster Metallelektroden, unter denen auch solche aus amalgamiertem und nichtamalgamiertem Zn waren. Das anomale elektrische Verhalten des Al erklären die Vff. mit der Bildung eines Oxydhäutchens, das als durchlässiger Isolator wirkt, und der dadurch bewirkten Änderung in den versch. Potentialabfällen des Systems. Wie durchlässige Isolatoren wirken auch C_2H_5OH und C_3H_7OH, die durch mehr oder weniger H_2O und Säuren verunreinigt sind. Durch Verwendung dieser Fll. als Elektrolyte in den Zellen konnte eine Umkehrung des Stromes zwischen Mg und Zn hervorgerufen werden.

Bei einer Untersuchung der Vorgänge im Eisen-Nickelakk. hatte O. Faust[2] das Potential der Schwammeisenelektrode zu — 1,13 Volt gegen die Dezinormalelektrode festgestellt. Faust und Förster, der den Wert — 1,20 Volt gefunden hatte, sind darin einig, daß dieser unedle Wert dem System $Fe\,Fe(OH)_x$, KOH entspricht. Daraus schließen Fr. Haber und W. Maitland[3], daß das Metall bei seinem um mehr als $^1/_2$ Volt edleren Luftpotential in KOH mit einer oxydischen Deckschicht bekleidet ist, und es folgt im Sinne von Haber und Goldschmidt[4], daß Müller und Königsberger nur das Reflexionsvermögen dieser Decke gemessen haben, das naturgemäß bei anodischer und schwacher kathodischer Polarisation nicht geändert gefunden wird. Das niedrigere Potential läßt sich auch beim massiven Fe beobachten, wenn man in heißer Alkalilauge arbeitet, die die Oxydschicht weglöst. Förster hat auch noch einen zweiten charakteristischen Punkt in der Entladungskurve des Eisennickelsammlers festgestellt, der, auf die Dezinormalelektrode umgerechnet, bei — 0,88 V. liegt und von ihm auf die Bildung einer andern Fe-Oxydationsstufe zurückgeführt wird. Diesem Punkte entsprechen nahezu die gegen — 0,9 V. gelegenen Werte, bis zu denen passives Metall beim Kochen mit vierfach statt mit elffach normaler KOH verunedelt wird. Nach Meinung der Vff. sind die Beobachtungen am Fe in Alkali nur durch die Oxydtheorie der Passivität zu erklären.

1) Chem. Weekblad **4**. 771.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 161.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 309.
4) Ib. **12**. 64.

Digitized by Google

P. Th. Muller und H. Allemandet[1] haben bei 25° die Reproduzierbarkeit einer Elektrode der Form Hg/HgO Alkalihydroxyd geprüft, indem sie sie unter Zwischenschaltung einer KNO_3-Lsg. gegen eine Kalomelelektrode maßen. Sie fanden, daß die Elektrode auf mindestens 1 Millivolt reproduzierbar ist. Die Vff. beschreiben Meßmethode, Reinigung der Chemikalien, Aufbau der Elektroden genau. Als Hydroxydlsgg. dienten KOH, LiOH, NaOH, TlOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$. Die Fl-potentiale wurden, soweit es ging, berechnet und in Abzug gebracht. Folgende Tabelle ist ein Auszug aus den Tabellen der Vff.; die Zahlen bedeuten absolute Potentiale der Elektrode, die $^1/_1$-n-Kalomelelektrode = 0,5600 + 0,0006 (t — 18°) gesetzt; C ist die Konz. des Alkalihydroxydes.

C	KOH	NaOH	LiOH	TlOH	$Ba(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$
0,1	0,4592	0,4619	0,4638	—	—	0,4667	—
0,01	0,5067	0,5066	0,5042	0,5078	0,5062	0,5078	0,5078
0,001	0,5727	0,5708	0,5706	0,5663	0,5716	0,5689	—

Die Formel von Nernst gibt den Gang des Potentials mit der Konz. C sehr genau wieder. KOH gibt zwischen 0,0025 und 0,001-n. um 0,015 V. höhere Werte als die anderen. Ursache ist die Diss-zurückdrängung durch das stets hinzugesetzte KNO_3. Man kann daraus annähernd die Diss-konst. des KOH berechnen und findet, daß sie von der Einheit nicht weit entfernt ist.

Metallausfällungen. — G. Mc Phail Smith[2] hat versch. Alkali- und Erdalkaliamalgame mit konz. Alkali- und Erdalkalisalzlsgg. geschüttelt und die gegenseitigen Ausfällungen beobachtet. Die Reihenfolge der Metalle war natürlich nicht die der üblichen Spannungsreihe, sondern eine wechselnde.

Elektrodenpotentiale in nichtwässerigen Lösungen. — Elektrodenpotentiale in flüssigem NH_3 haben N. T. M. Wilsmore und F. M. G. Johnson[3] ausgeführt, um die Bildungsenergie der betreffenden Metallsalze festzustellen. Die EMKK der Metalle in Lsgg. ihrer Salze von bestimmter Konz. wurden gegen die $Cd/Cd(NO_3)_2$-Bezugselektrode gemessen, wobei das Potential dieser Elektrode auf die 0,1 n-Kalomelelektrode bezogen wurde. Da die Leitff. der Lsgg. in flüssigem NH_3 nicht gemessen worden waren, so konnten die gemessenen EMKK nicht auf die Einheit der Konz. umgerechnet werden.

1) J. chim.-phys. **5**. 533. Ref. von Heinr. Danneel.
2) Am. Chem. J. **37**. 506. 3) Trans. Farad. Soc. **3**. 70.

Digitized by Google

Metall	Elektrolyt	EMK in flüssigem NH_3	EMK in H_2O
K	0,1-n KJ	+ 2,64	+ 3,20
Na . . .	0,1-n NaCl	+ 2,63	+ 2,82
Na . . .	0,1-n $NaNO_3$	+ 2,61	+ 2,82
Ca . . .	0,1-n $Ca(NO_3)_2 4\,H_2O$	+ 2,53	+ 2,56
Mg . . .	0,01-n MgJ_2	+ 2,31	+ 2,54 u. + 1,49
NH_4 . . .	0,1-n $NH_4 \cdot NO_3$	+ 1,96	—
Zn . . .	0,01-n $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	+ 1,424	+ 0,770
Zn . . .	0,1-n „	+ 1,401	+ 0,770
Cd . .	0,01-n $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$	+ 1,134	+ 0,420
Cd . . .	0,1-n „	+ 1,095	+ 0,420
Ni . . .	0,1-n $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	+ 0,548	+ 0,228
Pb . . .	0,01-n $Pb(NO_3)_2$	+ 0,553	+ 0,148
Pb . . .	0,1-n „	+ 0,533	+ 0,148
Cu . . .	0,01-n $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$	+ 0,47	— 0,329
Cu . . .	0,1-n „	+ 0,35	— 0,329
Cu . . .	1,0-n „	+ 0,37	— 0,329
Hg . . .	0,01-n HgJ_2	+ 0,181	— 0,750
Hg . . .	0,1-n „	+ 0,153	— 0,750
Ag . . .	0,01-n AgJ	+ 0,221	— 0,771
Ag . . .	0,1-n „	+ 0,163	— 0,771
Ag . . .	0,01-n $AgNO_3$	+ 0,116	— 0,771
Ag . . .	0,1-n „	+ 0,085	— 0,771

Oxydationspotentiale. — In einem Beitrage zur Elektrochemie des Bleis bestimmen R. Abegg und A. C. Cumming[1] das Oxydationspotential des vierwertigen Bleis. Das Oxydationspotential stellte sich sehr gut konstant ein, wenn man platinierte Pt-Spitzen mit PbO_2 elektrolytisch überzog und die als Elektrolyt dienende Lsg. von $Pb(NO_3)_2 + HNO_3$ vorher mit PbO_2 sättigte, da sonst das PbO_2 von der Elektrode durch Auflsg. abfiel. Die Lsl. des PbO_2 in HNO_3 bei 25° wurde durch Wägung des mit H_2SO_4 eingedampften Rückstandes bestimmt und ergab bei der Normalität 5,30 HNO_3 0,104 Millimol Pb im Liter, bei der Normalität 11,50 HNO_3 1,57 Millimol Pb. Das Gleichgewicht der Hydrolyse $PbO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 \rightleftarrows Pb^{\cdots\cdot} + 4\,OH'$ wird durch die Konst. $k = \frac{[Pb^{\cdots\cdot}][OH']^4}{[H_2O]^2} = \frac{[Pb^{\cdots\cdot}]}{[H^\cdot]^4[H_2O]^2}$ charakterisiert, die sich zu 0,00024 ergab. Man kann also die Konz. der $Pb^{\cdots\cdot}$-Ionen setzen gleich $[Pb^{\cdots\cdot}] = [HNO_3]^4 \cdot [H_2O]^2 \cdot 0{,}00024$ Millimol.[2] Bezeichnet man mit c_i und c_o die Konz. der Plumbi- und Plumbo-

1) Z. f. Elektroch. **13**. 19. Dieses Jahrb. **13**. 362 (1906).

2) Vergleiche aber die Anmerkung von R. Abegg, Z. f. Elektroch. **13**. 40, nach der diese Gleichung falsch und nur empirisch ist.

Digitized by Google

Ionen, so ist das Oxydationspotential bei 25° $E = P + \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{c_i}{c_o}$, wo n der Wertigkeitsunterschied der beiden Ionenarten und P dasjenige Potential bedeutet, welches bei gleicher Konz. beider Ionenarten herrschen würde. Die gemessenen Potentiale zeigt folgendes Tabellenpaar. I gilt für die konzentrierteren HNO_3-Lsgg., in denen die PbO_2-Lsl. bestimmt, II für die verdünnteren, in denen sie beberechnet wurde.

I.

Norm. der HNO_3	Konz. von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	Konz. von $Pb^{\cdot\cdot}$	EMK	E_h	P_h
8,8	0,00060	0,000238	1,549	1,832	1,825
8,8	0,00060	0,000455	1,533	1,816	1,815
8,8	0,00060	0,00238	1,534	1,817	1,829
8,8	0,00060	0,00238	1,539	1,822	1,834
8,8	0,00060	0,0100	1,530	1,813	1,850
7,97	0,00050	0,001	1,529	1,812	1,821
7,97	0,00050	0,010	1,515	1,798	1,826
7,15	0,00026	0,025	1,477	1,760	1,827
7,15	0,00026	0,025	1,476	1,759	1,826
7,15	0,00026	0,025	1,479	1,762	1,829
7,15	0,00026	0,025	1,476	1,759	1,826
7,15	0,00026	0,025	1,476	1,759	1,826
6,88	0,00022	0,050	1,465	1,748	1,817
6,88	0,00022	0,100	1,459	1,742	1,820

II.

Norm. der HNO_3	H_2O	Konz. von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	Konz. von $Pb^{\cdot\cdot}$	$\frac{S_o}{S_i}$	EMK	P_h
4,82	0,827	0,000098	0,1	1,130	1,425	1,79
4,82	0,827	0,000098	0,1	1,130	1,424	1,79
4,82	0,827	0,000098	0,01	113	1,443	1,78
4,82	0,827	0,000098	0,01	113	1,439	1,78
4,40	0,842	0,000064	0,1	1,570	1,417	1,79
4,22	0,848	0,000055	0,01	183	1,407	1,76
4,22	0,848	0,000055	0,01	183	1,409	1,76
4,22	0,848	0,000055	0,0001	18	1,444	1,74
3,44	0,876	0,000026	0,1	3,900	1,379	1,77
3,44	0,876	0,000026	0,1	3,900	1,380	1,77
3,44	0,876	0,000026	0,01	390	1,394	1,75
3,44	0,876	0,000026	0,01	390	1,393	1,75
3,44	0,876	0,000026	0,001	39	1,413	1,74
3,44	0,876	0,000026	0,0001	4	1,422	1,72
3,44	0,876	0,000026	0,0001	4	1,423	1,73
0,897	0,976	0,0000002	0,1	645,000	1,256	1,71
0,897	0,976	0,0000002	0,01	64,500	1,283	1,71
0,897	0,976	0,0000002	0,001	6,450	1,308	1,70

Digitized by Google

Die P_h-Werte geben, wie ihre annähernde Konst. zeigt, wenigstens einen ungefähren Anhalt für den Wert des Normalpotentials Plumbi-Plumbo gegen die Wasserstoffnormalelektrode. Größere Konst. und Genauigkeit ist wegen der Unsicherheit der zugrunde liegenden Annahme nicht zu erwarten; denn weder ist genau $[H^{\cdot}] = [HNO_3]$, noch darf die Plumbi- resp. Plumboionenkonz. c gleich der Salzkonz. S, wie geschehen, anders als eine grobe Annäherung betrachtet werden. Diese letztere Annahme schließt erhebliche Fehler ein, wie die Vff. an einigen Messungen zeigen, in denen die Plumbosalzkonz. variiert wurde, während die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konz. in gleich konz., mit PbO_2 gesättigter HNO_3 als gleich gelten konnte. Versuche, die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonz. zu messen, führten zu keinem sichern Ergebnisse. Immerhin gilt in erster Annäherung $E_h(Pb^{\cdot\cdot}/Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}) = +1{,}8$ V.

Aus dem Gleichgewichte $AgNO_2 + J \rightleftarrows AgJ + NO_2$ hat R. Abegg[1] auf Grund von Messungen Neustadts das Potential $NO_2' \rightarrow NO_2$ berechnet. Es wurde im Gleichgewicht mit $AgNO_2$ und AgJ gefunden eine Lsg. von CCl_4 mit 0,0794 At. Jod/l = 0,35 gesättigt und mit 3,96 Mol N_2O_4/l. Daraus berechnet sich dann für die Entladung von 1 n NO_2' zu N_2O_4 von solchem Partialdruck, wie von CCl_4-Lsg. der Konz. 1 Mol N_2O_4/l ausgeübt wird, das Potential $+1{,}23$ Volt. Auf Veranlassung von R. Abegg hat ferner Campbell das Potential von Au-Elektroden bestimmt, die mit Au_2O in HNO_3 versch. Konz. depolarisiert wurden. Au_2O löst sich mit steigender HNO-Konz. zunehmend, wenn auch äußerst wenig, unter Bildung einer sehr verd. Lsg. von $AuNO_3$. Die Messungsergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten.

HNO_3 Normalität	Mol $Au^{\cdot}$ pro l	E_c	E_h	E_o
3,32	(0,00002)	0,835	1,118	1,40
7,76	(0,000047)	0,901	1,184	1,44
8,77	(0,000053)	0,923	1,206	1,46
9,13	0,000041	0,932	1,215	1,47
11,66	0,000086	0,998	1,281	1,52
				Mittel 1,46.

Aus den Lsll. berechnet sich ein ungefähres Lsl-produkt für Au_2O, nämlich $(Au^{\cdot})(OH') = 0{,}7 \cdot 10^{-19}$, aus dem die Lsl-werte in den drei verdünnteren Lsgg. berechnet wurden.

1) Z. f. Elektroch. **13**. 440.

Digitized by Google

Thermokräfte. — Einen Vorlesungsversuch über elektrolytische thermoelektromotorische Kräfte beschreibt N. S. Carhart.[1] Der Vf. ist der Ansicht, daß die EMK von Konz-ketten auf thermoelektrische Erscheinungen zurückzuführen ist. Die Wärmetönung ist bei ihnen sehr klein, so daß die aus dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie folgende Formel sich zu $E = T \cdot \frac{dE}{dT}$ vereinfacht. So haben Ag-Elektroden in zwei $AgNO_3$-Lsgg. von um das 5,26fache versch. Konz. bei 30° eine EMK von 0,042 und einen Temp-koeff. derselben von 0,000144, woraus folgt: $E = 0{,}000144 \cdot 303 = 0{,}0436$ V. Ähnlich gut ist die Übereinstimmung bei Cd-Amalgam-Elektroden. Auch hier ist der berechnete Wert etwas zu klein, wahrscheinlich ist die Wärmetönung nicht ganz gleich Null. Nach früheren Beobachtungen über die Beziehung zwischen Temp. und dem Potential von Zn in $ZnSO_4$ hat der Vf. die empirische Formel gefunden: $dE = a \cdot T \cdot \frac{dC}{C}$; $E = a \cdot T \cdot \lg C$. Das ist aber die Nernstsche Formel für das Potential einer Metallelektrode. Kombiniert man deren zwei, so gibt die Nernstsche Formel: $E = a \cdot T \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}$ und $\frac{dE}{dT} = a \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}$. Die Kombination der beiden Gleichungen gibt die für Konz-ketten gültige Form des zweiten Hauptsatzes: $E = T \cdot \frac{dE}{dT}$. Man erhält auf diese Weise also einen Anschluß der Helmholtzschen Gleichung an die Nernstsche Formel. Der Vf. beschreibt noch einen Vorlesungsversuch, der die Wärmeentstehung an den Elektroden während der Elektrolyse zeigt. Die beiden in Glasröhren eingeschmolzenen Lötstellen eines Thermoelementes sind von den spiraligen Cu-Elektroden umwunden. Elektrolysiert man mit letzteren eine $CuSO_4$-Lsg., so zeigt das Thermoelement eine Erwärmung der Anode und Abkühlung der Kathode an.

W. D. Henderson hatte sich im vorigen Berichtsjahre mit dem thermoelektrischen Verhalten des Ag in einem Thermoelement erster Klasse beschäftigt und untersucht nun[2] das thermoelektrische Verhalten des Cd-Amalgams in einer Lsg. von $CdSO_4$. Zwei Elektroden aus 12,5proz. Cd-Amalgam tauchen in eine Lsg. von Cadmiumsulfat ein, die sich in einem U-Rohr befindet. Der eine Schenkel wird auf 0°, der andere auf 30° gehalten. Dann fließt der Strom im Innern des Elementes von der kalten zur warmen Elektrode, so daß diese letztere also Kathode ist. Die Thermokraft ist ziemlich kon-

1) Ithaka Meeting of Phys. Soc.; Phys. Rev. **23**. 191. Ref. v. H. Danneel.
2) Phys. Rev. **25**. 353.

Digitized by Google

stant und gut reproduzierbar. Sie ist eine Funktion der Temp. und der Konz. des Elektrolyten. Im Gegensatz zum Ag nimmt sie mit wachsender Konz. zu. Bemerkenswert ist, daß die Thermokraft etwa 10mal größer ist, als den osmotischen Konz-änderungen entspricht. Auch die Annahme einer Änderung der Lsg-tension des Amalgams durch Temp-änderung reicht zur Erklärung nicht aus.

Elemente. — In ihrer dritten Mitteilung zur Thermodynamik der Normalelemente behandeln E. Cohen, F. D. Chattaway und W. Tombrock[1] das Daniellelement:

Zn/gesätt. $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lsg./gesätt. $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lsg./Cu.

Die Vff. entw. in bekannter Weise die Thermodynamik dieses Elementes und bestimmen das Fl-potential zwischen der gesättigten $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$- und $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lsg. in der von Cohen und Tombrock angegebenen Weise. Es werden außer der erwähnten Daniellkette noch folgende Elemente bei Tempp. zwischen 0,1° und 25° gemessen: $Hg - HgSO_4 / ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lsg. / $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lsg. / $HgSO_4 - Hg$; $Zn/ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lsg. / $HgSO_4 - Hg$ und $Cu / CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lsg. $/HgSO_4 - Hg$. Die Differenz der EMKK der beiden ersten Ketten muß dann gleich dem Unterschiede der EMKK der beiden letzten Ketten sein. Es ergab sich nun, daß mit Cu-Elektroden keine konstanten Werte zu erhalten sind, daß sich aber Cu-Amalgam recht gut dazu eignet, dessen Darst. durch Elektrolyse genau beschrieben wird. Das elektromotorische Verhalten des Cu-Amalgams ist im Konz-intervall 1 bis 16 % Cu unabhängig von der Amalgamkonz. Die EMK des Daniell-Kupferamalgamelementes wurde in reproduzierbarer Weise zu 1,09337 bei 15° gefunden. Es wurde ferner nachgewiesen, daß die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung für dieses Element gültig ist, indem die chem. Energie des umkehrbaren Teiles der Kette bei dieser Temp. zu 55189 Kal. berechnet wurde, während die elektrischen Messungen den Wert 56089 Kal. ergaben. Die Vff. hoffen, durch geeignete Änderungen des von Mac Intosh vorgeschlagenen, aber fehlerhaften Normalelementes eine konstante und reproduzierbare Kette konstruieren zu können, die sich dann den bisher bekannten Normalelementen an die Seite stellen kann.

Das Daniellelement ist Gegenstand einer Untersuchung von W. Block[2] gewesen, der die Genauigkeit prüfte, mit der diese Kette als Spannungsnormale betrachtet werden kann, wenn es durch bestimmte Widd. geschlossen wird. Das Element wurde aus frisch verkupfertem Cu-Blech, frisch amalgamiertem Zink in Kreuzform und

1) Z. physik. Chem. **60**. 706. 2) Ann. Phys. (4) **22**. 505.

Digitized by Google

konz. $CuSO_4$- und $ZnSO_4$-Elektrolyten aufgebaut. Die Größe der Elemente ist ohne wesentlichen Einfluß auf den Spannungsverlauf. Ein Kurzschluß von 10 Minuten ist bei großen äußeren Widd. ohne merklichen Einfluß auf den Verlauf der Spannung, bei mittleren Widd., von 500 bis 100 Ω, wirkt er schädlich, und nach einem Kurzschluß von 100 bis 20 Ω tritt eigentümlicherweise eine völlig genügende Konstanz auf. Es ist nur dann ratsam, die Spannung durch Kurzschluß konstant zu machen, wenn dem Element ein Strom von 0,01 bis 0,05 Amp. entnommen werden soll. Der innere Wid. kleiner Elemente beträgt 0,9 bis 1,4 Ω, großer Elemente 0,6 bis 1,0 Ω. Vf. bestimmt dann den Temp-koeff. des stromliefernden Elementes, der von dem der stromlosen Ketten abweicht. Bei unendlich großem äußeren Wid. betrug der Temp-koeff. $2 \cdot 10^{-4}$, bei 100 Ω $5 \cdot 10^{-4}$ und bei 20 Ω $28 \cdot 10^{-4}$. Schließlich wird noch die Abhängigkeit der Spannung vom hindurchgehenden Strom untersucht. Als Mittelwert der Spannung des offenen Elementes $Zn/ZnSO_4$ aq. (konz.) — $CuSO_4$ · aq (konz.)/Cu bei unbestimmter Temp. wurde 1,0770 Volt gefunden. Als polarisationsfrei darf das Daniellelement nicht angesehen werden, wenn auch die Polarisation für gewöhnlich den Wert 0,01 Volt nicht überschreitet. Bei Elementen mit konz. Elektrolytlsgg. ist die Polarisation nur von der Stromstärke abhängig, während bei verd. Lsgg. auch die Stromdichte eine Rolle spielt. Ein Umrühren der konz. $CuSO_4$-Lsg. hat einen nur geringen Einfluß auf den Spannungsverlauf, desgl. Erschütterungen usw. Zum Schluß weist Block darauf hin, daß die von ihm beobachteten Erscheinungen durch die bekannte Annahme einer Konz-änderung der Ionen an den Elektroden zu erklären sind.

Eine wichtige Untersuchung über Merkurosulfat, Cadmiumsulfat und die Cadmiumzelle rührt von G. A. Hulett[1] her. Wenn man Hg_2SO_4 mit Hg und $CdSO_4$-Lsg. schüttelt, so erhält man, wenn man das Hg_2SO_4 für Normalelemente verwendet, unkonstante Werte. Hg_2SO_4 löst sich in der $CdSO_4$-Lsg. fünfmal so leicht als in H_2O. Um die Ursache zu finden, baute der Vf. Elemente auf, in denen die $Hg/Hg_2SO_4 + CdSO_4$-Elektrode kräftig geschüttelt wurde. Das Potential derselben fand sich bis zu 0,0014 Volt höher als dasjenige einer ungeschüttelten Elektrode. Nach Aufhören des Schüttelns nimmt das Potential zeitlich ab, erst schnell, dann langsamer, oft bis unter den normalen Wert, ohne aber einen konstanten Wert zu erreichen. Das ist ein Beweis, daß sich eine derartige Elektrode nicht im Gleichgewicht befindet. Das Verhalten der damit auf-

1) Physic. Rev. 25. 16. Ref. von Heinrich Danneel.

Digitized by Google

gebauten Normalelemente war sehr ähnlich demjenigen von Elementen, in denen basisches Sulfat vorhanden ist. Besondere Versuche lieferten den Beweis, daß etwa anwesender O_2 nicht die Ursache ist. Dagegen bleibt der Effekt des Schüttelns aus, wenn H_2SO_4 zugegen ist. Dieser und andere Gründe machen wahrscheinlich, daß es sich um einen hydrolytischen Vorgang handelt, daß die Hydrolyse des Hg_2SO_4 durch Anwesenheit von $CdSO_4$ erhöht oder beschleunigt wird. Auch das Zerkleinern der Hg_2SO_4-Kristalle durch das Schütteln dürfte einen Einfluß haben, da kleinere Kristalle eine höhere Lsl. haben; anscheinend ist dieser Einfluß aber untergeordnet. Es dürften zwei Vorgänge nebeneinander hergehen; der erste ist die Hydrolyse die die Ionenkonz. erhöht, der zweite die (infolge der Diffusion durch die Paste) langsam verlaufende Einwirkung des Hg auf die Hydrolysenprodukte. Bekanntlich nehmen Elemente, deren Hg_2SO_4 man mit H_2O gewaschen hat, zeitlich schwach ab, sie altern. Macht man das Hg_2SO_4 sehr vorsichtig, so daß kein basisches Salz entstehen kann, so bleibt diese Erscheinung aus. Auch Zufügung von H_2SO_4 ergibt sofort konstante Elemente, so daß saure Elemente eventuell den neutralen vorzuziehen sind. Bei Clarkelementen hat das Schütteln der Hg-Elektrode keinen Einfluß auf die EMK.

Im Anschluß an diese Untersuchung haben sich F. A. Wolff und C. E. Waters[1] ebenfalls mit dem Elektrodengleichgewicht von Normalelementen beschäftigt. Durch seine Versuche ist Hulett zu der Ansicht gelangt, daß die Westonelemente instabile Gebilde seien. Die Vff. haben diese Frage zu entscheiden gesucht. Sie schüttelten zunächst Cd-Amalgam mit konz. $CdSO_4$-Lsg., mit Luft, N_2, H_2 und im Vakuum, fanden aber keinerlei Änderung des Potentials Amalgam/$CdSO_4$-Lsg. Dann wurde das System der anderen Elektrode, $CdSO_4 + Hg + Hg_2SO_4$, geschüttelt. Meist fanden die Vff. keinen Einfluß auf die EMK, nur dann, wenn das Hg_2SO_4 weiß war, also kein freies Hg enthielt; doch waren die Veränderungen bei weitem nicht so groß, wie Hulett sie gefunden hat. Eine kleine Änderung ergibt sich übrigens stets dadurch, daß die Hg_2SO_4-Kristalle durch das Schütteln zerkleinert werden.

Dieselben Vff. vergleichen dann[2] die Clark- und Weston-Normalelemente miteinander. Sie geben zunächst eine eingehende Einleitung mit sorgfältiger Literaturübersicht über Normalelemente und Voltameter mit dem Zweck, die Frage zu entscheiden, welches

1) Bull. Bur. of Stand. **4**. 81. Ref. von Heinr. Danneel.
2) Ib. **4**. 1. Ref. von Heinr. Danneel.

Digitized by Google

von beiden Instrumenten sich am besten als Normale eignet. Auf Grund der vorliegenden Arbeit kommen sie zu dem Resultate, daß beide gleich genau reproduzierbar sind, meinen aber doch, dem Normalelement den Vorzug geben zu können, weil fast alle genauen Strom- und Spannungsmessungen mit der EMK-Kompensationsmethode gemacht werden. Zunächst beschreiben die Vff. sehr eingehend die Reinigung bezw. Darst. der von ihnen benutzten Chemikalien, als da sind: Hg, Zn, Cd, Zn- und Cd-Amalgam, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, Hg_2SO_4 und Paste. Das Merkurosulfat wurde auf zwölf versch. Weisen hergestellt, von denen eine elektrolytische Methode neu ist. Man elektrolysiert H_2SO_4-Lsg. mit Hg-Anode, und rührt dabei mit demselben Rührer sowohl die Lsg. dicht über dem Hg als auch das Hg selbst. Die versch. Hg_2SO_4-Präparate gaben sämtlich gleiche Potentialwerte des mit ihnen bedeckten Hg gegen $CdSO_4$-Lsg. Als Zellen benutzten Vff. die H-Form. Sie beschreiben eingehend ihren mit Toluol betriebenen Ölthermostaten, dessen Thermoregulator einige praktische Neuerungen aufweist. Ferner beschreiben sie die Meßmethode (Kompensation). Die Messungen, die in ausgedehnten Tabellen niedergelegt sind, beziehen sich auf selbst gebaute Elemente, solche von Hulett und ausländische Elemente aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, dem National Physical Laboratory und dem Laboratoire Central d'Électricité. Der Vergleich der Westonzellen mit den Clarkzellen gab für erstere den Mittelwert 1,018869 bei 25°, wenn für das Clarkelement 1,42110 bei 25° angenommen wird. Die direkte Messung des Westonelementes ergab 1,018873. Die Abweichungen des Clarkelementes übertrafen nicht 1 : 100000. Auf die Korngröße des Merkurosulfates braucht keine Rücksicht genommen zu werden, da die sämtlichen Darst-methoden genügend große Kristalle liefern. Nur darf man beim Anrühren der Paste aus $Hg + CdSO_4 + Hg_2SO_4$ nicht zu stark reiben, da sonst die Kristalle zertrümmert werden. Außer dem Hg_2SO_4 lassen sich auch die andern Materialien so leicht genügend rein darstellen, daß die Reproduzierbarkeit der Normalelemente auf 2—3 : 100000 gesichert ist. Die Zellen nehmen in wenigen Tagen ihren endgültigen Wert an und bleiben dann mindestens ein Jahr (länger haben die Vff. ihre Messungen nicht ausgedehnt) konstant. Transport, selbst über See, schadet den Elementen nicht.

Eine neue Stromwage zur Bestimmung der Stromstärke in absolutem Maße haben W. E. Ayrton, T. Mather und F. E. Smith[1]

1) Proceed. Roy. Soc. Lond. 80. A, 12.

Digitized by Google

konstruiert und einige genaue Messungen damit ausgeführt. Sie bestimmten die EMK eines Westonelementes bei 17° zu $1{,}01830_5$ Volt. Die EMK eines Clarkelementes ergab sich bei 15° zu $1{,}432_8$ Volt.

Nach früheren Angaben soll die EMK des Westonelementes in geringem Maße von dem Zustande des verwendeten Hg_2SO_4 abhängig sein. Zur Nachprüfung hat F. E. Smith[1] deshalb das Hg_2SO_4 auf vier versch. Weisen dargestellt, nämlich elektrolytisch nach Carhart und Hulett und nach Wolff, durch Fällen von Merkuronitrat mit H_2SO_4, durch Umkristallisation aus starker H_2SO_4, und schließlich durch Einwirkung von rauchender H_2SO_4 auf Hg. Die EMKK der mit diesen Depolarisatoren hergestellten Elemente betrugen 1,01828, 1,01830, 1,01832 und 1,01831 Volt. Demnach ist die Darst-weise des Hg_2SO_4 ohne Belang, wenn man nur die Hydrolyse des Salzes durch Ggw. verd. H_2SO_4 (1 : 6) oder durch Anwesenheit gesättigter Cadmiumlsg. verhindert. Ohne Einfluß ist ferner die Korngröße des Merkurosulfats, solange sie zwischen 5 und 30 μ liegt. Die so dargestellten Zellen sind sehr lange haltbar und erholen sich nach Kurzschluß rasch wieder. Die Abhängigkeit der EMK von der Temp. wird durch die Gleichung

$$E_t = E_{17} - 3{,}4_5 \cdot 10^{-5}(t-17) - 0{,}066 \cdot 10^{-5}(t-17)^2$$

wiedergegeben, die mit der Gleichung der Physik.-Techn. Reichsanstalt gut übereinstimmt.

Theorie der Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — Das Jahr 1907 hat eine Bereicherung unserer Kenntnisse über die Theorie des Bleisammlers nicht gebracht.

R. W. Vicarey veröffentlichte eine Arbeit über Akkk. und ihre Elektrolyten.[2] Er weist auf die längst bekannte Schädlichkeit der Anwesenheit von Ammoniak und Eisen in der Akk-säure hin. Um die Schädlichkeit dieser Stoffe experimentell darzutun, hat er Akksäure erstens bei Ggw. versch. Mengen Ammoniak, zweitens bei Ggw. versch. Mengen Eisen, und drittens bei Ggw. beider Stoffe mit versch. Stromdichte an Platinelektroden elektrolysiert. Die hierbei auftretenden Verluste an Sauerstoff und Wasserstoff, die mit sinkender Stromdichte sehr stark wachsen, sollen die Schädlichkeiten derartiger Verunreinigungen illustrieren. Es ist kaum nötig, darauf hinzuweisen, daß diese an Platinelektroden ausgeführten Versuche des Vf. höchstens einen qualitativen Anhaltspunkt über die Wirkung von Ammoniak und Eisen im Elektrolyten des Bleisammlers geben. Dem

1) Proceed. Roy. Soc. Lond. Ib. **80**. A, 75.

2) Trans of the Amer. Elch. Soc. **1906**.

Digitized by Google

bei der Sulfatierung der Platten auftretenden Sulfat schreibt Vicarey nach seinen Analysen die Formel $2PbSO_4 \cdot PbO$ zu.

Über einige Versuche über das allotrope Blei nach Rosset und Jeantaud wird im Centr. Acc. 1907, S. 61 berichtet. Als Elektrolyt diente nach der Vorschrift von Jeantaud[1] eine wäss. Lsg. von gleichen Teilen Alkaliplumbat und Alkaliplumbit. Diese Fl. wurde zwischen Platinelektroden mit 2,1 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dcm}^2}$ elektrolysiert, wobei sich an der Kathode schwammiges Blei bei gleichzeitiger Wasserstoffentw. abschied. Der so gewonnene Bleiniederschlag unterschied sich in nichts vom gewöhnlichen Blei. Wie vorauszusehen, sind also die Angaben von Rosset und Jeantaud über das allotrope Blei in das Gebiet der Fabel zu verweisen.

Eine vergleichende Untersuchung über die Kapazität von pos. Großoberflächenplatten und Masseplatten hat R. Albrecht[2] unternommen. Er will feststellen, wie sich die beiden Plattenarten bei Entladung mit Unterbrechung verhalten. Zu diesem Zweck entlädt er die Platten zunächst ohne Unterbrechung bei versch. Stromdichten und findet, daß die Kapazität der Masseplatten mit sinkender Stromdichte sehr viel stärker ansteigt, als bei Großoberflächenplatten. Bei Entladungen mit Unterbrechung zeigte sich, daß die Ruhespannung, die einige Zeit, nachdem der Entladungsstrom unterbrochen war, sich einstellte, sich bei Massenplatten stärker von der kurz vorher gemessenen Spannung während der Entladung unterschied, als bei Großoberflächenplatten. Dies entspricht dem Umstand, daß im Innern einer Masseplatte infolge der dickeren aktiven Schicht eine stärkere Verd. der Schwefelsäure eintritt, als in der aktiven Schicht einer Großoberflächenplatte.

Edisonakkumulator. — Die chem. Vorgänge, welche die Ursache der elektromotorischen Betätigung der Eisenelektrode des Jungner-Edisonakk. sind, wurden von O. Faust[3] untersucht. Dieser nahm Lade- und Entladekurven der Elektrode bei konstanter Stromstärke in 20proz. KOH-Lsg. auf, wobei auch die Entladung zwangsweise mit Hilfe eines äußeren Stromkreises bewirkt wurde. Das Potential wurde gegen eine stromlose Hilfselektrode aus 10 proz. Zinkamalgam, die sich in 20 proz. Kalilauge befand, welche noch 20 % $Zn(OH)_2$ enthielt, gemessen. Diese Elektrode hatte gegen die Wasser-

1) Engl. Pat. 52 (1906).
2) E. T. Z. 1907. 539.
3) Z. f. Elektroch. 13. 161 (1907).

Digitized by Google

stoffelektrode in 20 proz. Kalilauge das Potential 0,424 Volt. Die Entladung der Eisenelektrode wurde vorgenommen, wenn das Potential nach der Ladung konstant geworden war. Sie verlief in drei Stufen. Der Potentialunterschied der ersten Stufe gegen die Vergleichselektrode betrug bei einer Stromdichte von 0,00033 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$ ca. 0,45 V., der der zweiten ca. 0,67 V. und der der dritten ca. 1,9 V. Die Ladungskurve der Eisenelektrode wies ebenfalls drei Stufen auf, deren Potentiale gegen die Vergleichselektrode bei 0,00033 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$ die Werte 0,45, 0,27 und 0,21 V. zeigten. Sowohl während der Ladung, wie bei der Entladung wurde der Strom zeitweise unterbrochen und das Einstellen eines Ruhepotentials abgewartet. So wurde folgendes festgestellt: Wird die Entladung vor Beginn der zweiten Stufe unterbrochen, so stellt sich immer ein Ruhepotential von 0,39 V. ein. Unterbrechung der Ladung vom Beginn der zweiten bis zum Beginn der dritten Entladungsstufe ergibt Ruhepotentiale von 0,44 V. Auf der dritten Entladungsstufe, welche der Entw. von gasförmigem Sauerstoff an der Elektrode entspricht, erhält man je nach der Polarisationsdauer versch. Werte des Ruhepotentials. War nur kurze Zeit Sauerstoff entw., so stellt sich das Potential 0,44 V. ein. Bei Sauerstoffentw. von längerer Dauer treten mehrere Stufen des Erholungspotentials bei 1,7 bis 1,8, 1,1 bis 1,3 und 0,69 V. auf. Bei der Ladung stellten sich die entsprechenden Ruhepotentiale ein, bei Unterbrechung des Stromes auf der zweiten Stufe 0,44 V., auf der dritten 0,39 V.

Um die elektromotorisch wirksamen Substanzen, die den so gemessenen Ruhepotentialen der einzelnen Entladungsstufen der Eisenelektrode entsprechen, zu identifizieren, maß Vf. zunächst das Potential einer aus metallischem Eisen bestehenden Elektrode. Diese stellte er in der Weise her, daß er auf einem Eisenblech aus einer 20 proz. Kalilauge, in welcher Ferrihydroxyd aufgeschlämmt war, das Eisen elektrolytisch bei höherer Stromdichte abschied, wobei ein zwischengeschaltetes Diaphragma den Anodensauerstoff fernhielt. Eine solche mit schwammigem Eisen bedeckte Elektrode zeigte sofort nach der Reduktion in 20 proz. Kalilauge gegen die Zinkatelektrode das Potential 0,349 V. Dieses stieg allmählich unter Wasserstoffentw., um bei 0,446 V. konstant zu werden. Aus dem Umstand, daß einerseits bei einem Potential von 0,39 bis 0,40 V. diese Wasserstoffentw. geringer wurde, andererseits als für das Ruhepotential der ersten Entladungsstufe der Eisenelektrode der gleiche Wert gefunden

Digitized by Google

wurde, schließt Verf., daß diese erste Entladungsstufe auf eine elektromotorische Betätigung des im Eisen okkludierten Wasserstoffs zurückzuführen sei. Der elektromotorisch wirksame Vorgang der zweiten Entladungsstufe besteht dann in einer Oxydation des von Wasserstoff befreiten Eisens, wie aus der Gleichheit des Ruhepotentials der Akk-elektrode während der zweiten Entladung und jenes der schwammigen Eisenelektrode hervorgeht. In welches Oxyd hierbei das Eisen übergeht, konnte Vf. noch nicht feststellen. Messungen der Gleichgewichtspotentiale von Ferrohydroxyd — 0,514 V. — sowie von Ferri-Ferrohydroxyd — 0,555 V. — ließen es als wahrscheinlich erscheinen, daß diese beiden Stoffe das Oxydationsprodrukt nicht sind, da die Ruhepotentiale der dritten Entladungsstufe der Sammlerelektrode bei ca. 0,69 V. liegen. Faust vermutet, daß Fe_2O_3 bezw. dessen Hydrat das Endprodukt der Entladung der Eisenelektrode ist, doch haben seine diesbezüglichen Potentialmessungen am Ferrihydroxyd noch zu keinem definitiven Ergebnis geführt.

Über das Verhalten der Nickelsuperoxydelektrode des Edisonsammlers wurde von F. Foerster eine sehr eingehende Untersuchung[1] ausgeführt. Vf. hatte früher angenommen[2], daß die wirksame Masse der pos. Elektrode des Edisonsammlers aus Ni_2O_3 besteht, dabei aber gleichzeitig darauf hingewiesen, daß man annehmen müsse, daß bei der Ladung ein Primäroxyd von höherer freier Energie entstehe. Andererseits hatte J. Zedner die Auffassung vertreten[3], daß der Übergang des Ni_2O_3 in NiO ein glatt umkehrbar verlaufender Vorgang sei. Dagegen hatten J. Bellucci und E. Clarari ein Nickelsuperoxyd dargestellt, dessen Gehalt an aktivem Sauerstoff der Formel NiO_2 sehr nahe kam. Dieses Superoxyd sollte jedoch bei seinem freiwilligen Zerfall nicht in Ni_2O_3, sondern direkt in NiO übergehen. Die Existenzmöglichkeit von Ni_2O_3 bezweifelten deshalb die Forscher. Die Versuche des Vf. bezwecken, hier Klarheit zu bringen.

Zunächst wurde die Zus. des durch elektrolytische Oxydation von $Ni(OH)_2$ erhaltenen Produktes analytisch untersucht. Die Oxydation wurde in Taschen aus vernickeltem Stahlblech vorgenommen, wie sie im Edisonsammler verwendet werden. Die Füllung bestand aus gefälltem Nickelhydroxyd, welches mit Graphit gemischt war. Das Gemisch war unter hohem Druck in die Elektrode eingepreßt. Eine derartig hergestellte Elektrode wurde möglichst weit entladen und analysiert.

1) Z. f. Elektroch. **13**. 414 (1907).
2) Elektrochemie wäss. Lsgg. S. 133 und 153 bis 159.
3) Z. f. Elektroch. **11**. 809 (1905).

Digitized by Google

Das bis zum Verschwinden der alkalischen Rk. und nach dem Abpressen über Schwefelsäure im luftverd. Raum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Produkt enthielt 59,1 % NiO, 14,2 % H_2O, 22 % Graphit; die gegen 100 % verbleibende Differenz bestand aus Eisenoxyd und aus infolge Adsorption nicht ausgewaschenem Alkalisalz. Der so ermittelte Wassergehalt entspricht der Verb. $Ni(OH)_2$. Die Angaben von Roloff und Zedner, welche behaupteten, daß die Verb. $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ in der entladenen Superoxydelektrode enthalten sei, konnte Vf. somit nicht bestätigen.

Die Oxydationsversuche wurden in kleinen Zellen vorgenommen, in welchen je eine Nickelsuperoxydelektrode zwischen zwei in gleicher Weise hergestellten Eisenelektroden, die mit einer Masse aus 80 % feinverteiltem Eisen und 20 % Graphit gefüllt waren und als Kathoden dienten, mit 0,1 Amp. stark überladen waren. Die Zellen waren durch Gummistopfen verschlossen, als Elektrolyt diente 2,8 n-KOH. Zur Analyse wurde nach Unterbrechung der Ladung eine Anodentasche geöffnet, etwas Substanz daraus entnommen, die Probe möglichst rasch in ein mit CO_2 gefülltes Gefäß geworfen, das Gefäß wieder verschlossen und sofort das Superoxyd durch zufließendes, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Der entweichende Sauerstoff wurde über Natronlauge aufgefangen, gemessen und in der Hempelschen Kupferpipette absorbiert. Hier verblieb ein kleiner Stickstoffrest, mit Hilfe dessen die während des Einfüllens in den Zers-kolben eingedrungene Luftmenge gefunden wurde; der dieser entsprechende Sauerstoff wurde von der aufgefangenen Gasmenge abgezogen. In der im Zers-kolben verbliebenen Lsg. wurde das Nickel elektrolytisch bestimmt. Die Analyse der bei gewöhnlicher Temp. oder bei 0° überladenen Superoxydelektroden gab nun im Mittel 0,54 Atome aktiven Sauerstoff auf ein Atom Nickel. Es war also in der frisch geladenen Nickelsuperoxydelektrode wesentlich mehr aktiver Sauerstoff enthalten, als dem Oxyd Ni_2O_3 entspricht, da letzteres nur ein Verhältnis Ni : aktiv. O = 1 : 0,5 verlangt. Aus der so ermittelten Menge aktiven Sauerstoffs der Elektrode berechnet Vf., daß mindestens 8 % des in der frisch geladenen Anode vorhandenen Nickels als NiO_2 vorhanden sind, wenn man annimmt, daß der Rest aus Ni_2O_3 besteht.

Ferner analysierte Vf. die geladene Masse auch im getrockneten Zustande, indem er sie im Sauerstoffstrom verbrannte und im Glührückstande das Nickel bestimmte. Der aktive Sauerstoff wurde durch Destillation mit Salzsäure und jodometrische Bestimmung des dem aktiven Sauerstoff entsprechenden Chlors festgestellt. So fand er

Digitized by Google

z. B. das Mol-verhältnis: Ni = akt. O : H_2O = 2 : 0,992 : 1,32. Die Substanz bestand also aus $Ni_2O_3 \cdot 1{,}32\ H_2O$. Beim Trocknen einer überladenen Nickelsuperoxydelektrode entweicht also so lange Sauerstoff, bis der Rückstand der Zus. Ni_2O_3 entspricht. Diese Verb. ist jedoch stabil. Eine vom Vf. $^3/_4$ Jahre aufbewahrte und dann analysierte Probe hatte sich im Sauerstoffgehalt nicht verändert. Die abweichenden Resultate von Bellucci und Clarari beruhten, wie der Vf. weiter zeigen konnte, darauf, daß diese Forscher ihre Oxydationsprodukte zu langsam trockneten, indem Ni_2O_3, ähnlich wie Kobaltisalze, bei gewöhnlicher Temp. durch Wasser langsam zersetzt wird. Da der Wassergehalt des Ni_2O_3, der nach der oben angegebenen Analyse 1,32 %, und nach einer weiteren Bestimmung 1,13 % H_2O betrug, mit der von Zedner angegebenen Formel $Ni_2O_3 \cdot 3H_2O$ nicht übereinstimmte, stellte Vf. den Wassergehalt eines nach Zedner hergestellten Nickelsesquioxydes durch Glühen im Sauerstoffstrom nochmals fest. So fand er bei einer Probe auf 1 Ni 1,18 H_2O, also einen Wassergehalt, der der Formel $Ni_2O_3 \cdot 2H_2O$ näher liegt als der Formel $Ni_2O_3 \cdot 3H_2O$. Die Abweichung seines Resultates von dem Zedners führt Vf. auf den Alkaligehalt des ausgewaschenen Sesquioxydniederschlages zurück, der bei der Zednerschen Ermittlung des Wassergehaltes durch Differenzbestimmung als Wasser erschien.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen über den Verlauf der Selbstentladungspotentiale einer Nickelsuperoxydelektrode und deren Deutung. Überläßt man eine geladene Nickelsuperoxydelektrode sich selbst, so sinkt ihr Potential stetig, anfangs schneller, später langsamer, bis es nach längerer Zeit — die Beobachtungen des Vf. erstreckten sich über 61 Tage — einen konstanten Endwert annimmt, welcher gleich dem Potential des Ni_2O_3 ist. Der beobachtete Anfangswert war im Mittel $\varepsilon_h = -0{,}60$ V., der Endwert $\varepsilon_h = -0{,}48$ V. Daß der konstante Endwert des Potentials der Verb. Ni_2O_3 zukommt, konnte durch die Analyse einer derartigen Elektrode gezeigt werden, welche das Atomverhältnis Ni : akt. O = 1 : 0,494 ergab. Fernerhin ergaben die Potentialmessungen Zedners an den mit Ni_2O_3 überzogenen Elektroden, sowie an solchen Elektroden, die durch anodische Oxydation von Nickelhydroxydul hergestellt und teilweise wieder entladen waren, entsprechende Werte Auch an den vom Vf. hergestellten Elektroden kehrte nach teilweiser Entladung das Potential bei Ausschaltung des Stromes wieder auf den Wert $\varepsilon_h = -0{,}48$ V. zurück. Der Umstand, daß sich auch dann das Potential des Sesquioxydes wieder einstellt, wenn dieses

Digitized by Google

nach seiner teilweisen Entladung neben seinen Reduktionsprodukten vorhanden ist, ist ein weiterer Beweis, daß Ni_2O_3 im amorphen Zustande eine wohldefinierte chem. Verb. ist.

Die an einer frisch geladenen Nickelsuperoxydelektrode gemessenen Potentiale, die edler waren als das Potential des Sesquioxydes, führt Foerster auf den analytisch festgestellten Gehalt derselben an NiO_2 zurück. Der Umstand, daß dieses Potential während der Selbstentladung stetig immer unedlere Werte annimmt und sich nicht sprungweise ändert, ist ein Beweis dafür, daß das NiO_2 in Gestalt eines einphasigen Gebildes mit dem gleichzeitig vorhandenen Ni_2O_3 zugegen sein muß, das heißt, daß die Elektrode aus einer festen Lsg. von NiO_2 in Ni_2O_3 besteht, deren Potential in dem Maße unedler wird, als die Konz. der festen Lsg. in bezug auf NiO_2 abnimmt. Gegen die Annahme, daß die stark edlen Potentiale der geladenen Superoxydelektrode auf der starken Verd. der in ihr am Schluß der Ladung vorhandenen Kalilauge und deren stetiges Sinken auf dem Konz-ausgleich der Lsg. durch Diffusion beruhe, spricht das Verhalten der Eisenelektrode. An dieser wird während der Ladung durch freiwerdendes OH' und zuwanderndes K' der Elektrolyt konzentrierter. Vf. konnte nun durch Potentialmessungen feststellen, daß an der Eisenelektrode bereits 50 Minuten nach Schluß der Ladung die Konz-änderungen sich ausgeglichen hatten, da dann das Potential bereits einen konstanten Wert angenommen hatte. Somit ist es nicht angängig, die Potentialänderungen der Nickelsuperoxydelektrode nach der Ladung, die sich über Monate erstreckten, auf Konz-polarisation zurückzuführen. Die lange Dauer der Potentialänderung macht auch die Annahme unwahrscheinlich, daß die Übersättigung der Superoxydelektrode an Sauerstoff ein reiner Okklusionsvorgang sei.

Infolge der freiwilligen Zers. des in der frisch geladenen Superoxydelektrode vorhandenen NiO_2 entw. eine derartige Elektrode dauernd Sauerstoff. Diese Sauerstoffentw. wurde vom Vf. quantitativ verfolgt an zwei Edisonsammlern der Type E 18, welche eine Kapazität von etwa 90 Amp.-Stdn. bei Ladung mit 140 Amp.-Stdn. noch besaßen. An das Gasauslaßventil des sonst luftdicht abgeschlossenen Deckels wurde ein Gasableitungsrohr gesetzt, die Zellen $3\,^1/_2$ Stunden mit 40 Amp. geladen, $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen, dann die entweichenden Gase in gemessenen Zeiträumen aufgefangen und analysiert. Die Gase bestanden mit Ausnahme der ersten Zeit überwiegend aus Wasserstoff neben kleinen Mengen Sauerstoff. Der Wasserstoff wurde durch Einwirkung des aktiven Eisens auf Kalilauge entw. Innerhalb von vier Tagen nach der Ladung wurden insgesamt $1224{,}3 = 1{,}75$ g

Digitized by Google

Sauerstoff entsprechend 5,9 Amp.-Stdn. bezw. 1146,5 ccm = 1,64 g Sauerstoff = 5,5 Amp.-Stn. aufgefangen, während die Abnahme der Kapazität in dieser Zeit 9 Amp.-Stdn. betrug. Die Differenz zwischen aus Sauerstoff berechnetem und tatsächlich eingetretenem Kapazitätsrückgang führt Vf. auf Diffusion des Sauerstoffs an die Eisenelektroden, welche denselben begierig absorbieren, zurück.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Aufnahme von Lade- und Entladekurven der Nickelsuperoxydelektroden gegen Eisenelektroden und deren theoretischer Deutung. Während der Ladung und Entladung wurde das Potential der Anode gemessen. Die Resultate wurden in Kurvenform dargestellt, indem die gemessenen Potentiale als Ordinaten, die aufgewandte bezw. entnommene Strommenge als Abszissen aufgetragen wurden. Die vollständige Entladekurve einer bei 0,08 Amp. entladenen Elektrode zerfällt in drei Teile. Der erste nach unten konvexe Teil der Kurve, der oberhalb des Gleichgewichtspotentials von Ni_2O_3 liegt, stellt die elektromotorische Betätigung von NiO_2 dar. Der zweite, sich daran anschließende, geradlinig schräg abwärts gerichtete Teil der Kurve, der etwas unterhalb des Gleichgewichtspotentials von Ni_2O_3 verläuft, entspricht der Reduktion dieses Oxydes. Nach der Entladung des Ni_2O_3 fällt die Kurve plötzlich bis auf das Potential von etwa 0,13 Volt, wo sie nochmals ein kurzes horizontales Stück aufweist, worauf schließlich die Spannung der Zelle schnell auf Null herunter sinkt. Die Kapazität dieser zweiten Stufe betrug nur etwa $^1/_6$ der Kapazität der ersten Stufe. Zedner, der diese zweite Stufe auch schon beobachtet hatte, führte sie auf eine elektromotorische Betätigung okkludierten Sauerstoffs zurück. Vf. weist darauf hin, daß bei der elektromotorischen Betätigung eines okkludierten Gases als einer Phase variabler Konz. das Pot. der Elektrode stetig sinken müßte. Dieses ist nicht der Fall, Vf. nimmt deshalb an, daß die elektromotorisch wirksame Substanz dieser Stufe ein Nickeloxyd ist, dessen Sauerstoffgehalt zwischen Ni_2O_3 und NiO liegt.

Die Ladungskurven steigen zunächst kurze Zeit, etwa vom Gleichgewichtspotential des Ni_2O_3 ausgehend, steil an, um dann in ein fast horizontal verlaufendes Stück überzugehen, welches, nachdem etwa die Hälfte der gesamten zur Ladung verwandten Strommenge zugeführt war, noch einen je nach der Stromdichte mehr oder weniger stark in Erscheinung tretenden, aber immer geringen Anstieg aufwies, der aber nur kurze Zeit dauerte, worauf die Kurve horizontal weiter verlief. Typisch für die Ladungskurven ist es, daß sie bei einem Potential verlaufen, dessen Unterschied gegenüber dem Gleich-

Digitized by Google

gewichtspotential des Ni_2O_3 ein viel größerer ist, als die bei der Entladung mit der gleichen Stromstärke im entgegengesetzten Sinne dem Gleichgewichtspotential des Ni_2O_3 gegenüber auftretende Potentialdifferenz. Während die Ladungskurve bei 0,08 Amp. bei $\varepsilon_h = -0{,}60$ bis $-0{,}61$ Volt verlief, also gegen das Gleichgewichtspotential von Ni_2O_3 $\varepsilon_h = -0{,}48$ eine Potentialdifferenz von 0,12 Volt hatte, lag das horizontale Stück der entsprechenden Entladekurve bei etwa $-0{,}44$ Volt, die Differenz betrug also nur 0,04 Volt. Dieser Tatbestand veranlaßt den Vf., die Differenz zwischen Lade- und Entladespannung nicht, wie es Zedner tut, auf Konz-verschiedenheiten zurückzuführen, sondern vielmehr anzunehmen, wie das für rein chem. Oxydation von Bellucci und Clavari erwiesen ist, daß auch die elektrolytische Oxydation des NiO zunächst zu dem Primäroxyd NiO_2 führt, und daß erst sekundär Ni_2O_3 gebildet wird, indem NiO und NiO_2 zu diesem zusammentreten.

Um die Stromausbeute, mit welcher die Ladung von Nickelsuperoxydelektroden bei versch. Ladestromstärken erfolgt, festzustellen, führte Vf. noch eine weitere Versuchsreihe aus, indem er die während der Ladung der Superoxydelektrode auftretenden Gasentw. maß und mit der Gasentw. eines im gleichen Stromkreise befindlichen Knallgascoulometers verglich. Die gesamte aufgewandte Strommenge wurde mit Hilfe des Kupfercoulometers gemessen. In dieser Weise wurde festgestellt, daß, namentlich bei kleinen Stromdichten, ein erheblicher Teil des Ladungsstromes mit 100 % Stromausbeute zugeführt wird. Bei einer Stromstärke von 0,15 Amp., die der vorgeschriebenen Ladestromstärke des Edisonsammlers entspricht, wurde etwa $^1/_4$ der Gesamtstrommenge mit 100 % Stromausbeute zugeführt. Nachdem etwa $^2/_3$ der Gesamtstrommenge zugeführt waren, betrug die Stromausbeute noch 65 %, sie sank dann rasch auf niedere Werte, um dann jedoch — etwa von einer Stromausbeute von 10 % abwärts — ganz langsam auf Null herabzugehen. Dieser letzte langsame Abfall der Stromausbeute zeigt, daß man die Kapazität des Edisonsammlers durch starke Überladung steigern kann, wobei natürlich der Ladestrom zum Schluß nur noch in sehr geringem Maße ausgenutzt wird.

J. Zedner hat diese Ergebnisse der Arbeit Foersters, soweit sie seinen eigenen Versuchen und Schlußfolgerungen widersprechen, einer Kritik[1] unterzogen. Er hält die Bildung von NiO_2 während der Ladung der Nickelsuperoxydelektrode nicht für erwiesen, glaubt vielmehr, daß der Überschuß an aktivem Sauerstoff, den Foerster

1) Z. f. Elektroch. **13**. 752 (1907).

Digitized by Google

in der frisch geladenen Elektrode analytisch festgestellt hatte, durch Adsorption auf der Elektrode festgehalten sei. Das während und kurz nach der Ladung an der Nickelsuperoxydelektrode beobachtete hohe Potential führt er immer noch auf Konz-polarisation zurück, ohne sich darüber zu äußern, wie dann die versch. großen Differenzen der Elektrodenpotentiale während der Ladung und Entladung gegenüber dem Gleichgewichtspotential des Ni_2O_3 ihre Erklärung finden sollen. Diese müßten doch, wenn nur Konz-polarisation vorläge, bei gleicher Stromdichte wenigstens annähernd einander gleich sein. Auch die übrigen Einwände Foersters betreffs des Wassergehaltes der Oxyde und der elektromotorisch wirksamen Substanz der zweiten Entladungsstufe hält Zedner nicht für stichhaltig, er ist jedoch zurzeit nicht in der Lage, weitere Experimentaluntersuchungen zur Bestätigung der Richtigkeit seiner Anschauungen auszuführen.

IX. Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation.

Eine sehr eingehende Untersuchung über das Verhalten des Reststromes in saurer Lsg. hat A. Eucken[1] veröffentlicht. Er benutzt zur Untersuchung nach dem Vorgange von Nernst eine kleine rotierende Kathode, die er durch Einschmelzen eines Pt-Drahtes in ein gebogenes Glasrohr und Wegschleifen des überschüssigen Glases als „Hobelelektrode" darstellt und die einer großen feststehenden, von H_2 umspülten platinierten Pt-Anode gegenübersteht. Durch die Rotation dieser Elektrode wird bewirkt, daß sich um die kleine Elektrode eine gleichmäßige Diffusionsschicht von der Dicke δ bildet, die bei konstanter Rührgeschw. konstant bleibt. Ferner finden Konzänderungen nur in der Nähe der kleinen Kathode statt, während die Konz. in den übrigen Teilen des Troges, sowie auch an der Oberfläche der großen Anode nahezu unverändert bleibt. Die Anode ist also unpolarisierbar. Es wird ferner vorausgesetzt, daß die elektrischen Ladungs- und Entladungsvorgänge, sowie die Diss. der Molekeln mit einer im Vergleich zum Diffusionsprozeß unendlich großen Gschw. vor sich gehen. Um einen Einblick in den theoretischen Verlauf der Stromspannungskurven bei reiner, vollständig diss., binärer Säure

1) Z. physik. Chem. 59. 72.

Digitized by Google

zu gewinnen, geht Eucken von den Nernstschen Gleichungen der Ionenbewegung aus, die hier die Gestalt annehmen:

$$U \cdot R \cdot T \cdot \frac{dc}{dx} + U \cdot c \cdot \frac{d\varphi}{dx} = N_k = \frac{J \cdot \nu}{q}$$

$$V \cdot R \cdot T \cdot \frac{dc}{dx} - V \cdot c \cdot \frac{d\varphi}{dx} = N_A = 0,$$

wo U und V die absoluten Gschww. der Ionen und c ihre Konz ist, φ die Potentialfunktion, x die Entfernung von der Kathode und N die Menge der in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q bewegten Ionen. Durch geeignete Umformung und Integration ergibt sich schließlich, daß zwischen x und c eine komplizierte, aber jedenfalls nicht lineare Beziehung besteht. Es wird dann weiter die Gestalt der Stromspannungskurven in saurer Lsg. bei Ggw. eines gleichionigen Salzes untersucht, z. B. in einer salzsauren KCl-Lsg. Auch hier ergeben sich recht komplizierte, der experimentellen Prüfung nur schwierig zugängliche Formeln. Hervorzuheben ist das paradoxe Ergebnis, daß der „Grenzstrom“ [1] bei reiner Säure doppelt so groß ist als bei einer mit einem bedeutenden Überschuß eines gleichionigen Salzes versetzten gleichstarken Säurelsg. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß bei reiner Säure eine doppelte treibende Kraft auf die H'-Ionen wirkt, nämlich eine elektrische und eine osmotische, wogegen bei einer stark salzhaltigen Lsg. die elektrische Kraft verschwindet, indem hier die Polarisation sehr nahe gleich der Klemmspannung wird. Berücksichtigt man schließlich noch die undiss. Molekeln, so erhält man für die Stärke des Grenzstromes die Gleichung $J = \frac{D \cdot q \cdot s_o}{\delta \cdot \nu \cdot 86400}$, wo D der Diffusionskoeff., s_o die Gesamtkonz. an Säure bedeutet. Diese Gleichung ist schon von Nernst und Merriam aus einfacheren Überlegungen abgeleitet worden.

Bei der experimentellen Untersuchung der Stromspannungskurven, die bei der Elektrolyse rein saurer, sowie saurer mit Zusatz eines gleichionigen Salzes versehenen Lsgg. erhalten wurden, ließ sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielen. Bemerkenswert erscheint hierbei, daß die Kurven zum Teil eine Gestalt besitzen, bei deren Anblick man zunächst die Anwesenheit eines Zers-punktes für wahrscheinlich halten könnte. Doch hat die Untersuchung ergeben, daß in den behandelten Fällen das zum Teil knickartige, steile Wiederansteigen der Kurven auf andere Ursachen zurückzuführen ist. Der Grenzstrom in einer Salzsäure-Chlorkalium-Lsg. ließ sich bei geringem Zusatz dieses Salzes

1) Er. Brunner, Z. physik. Chem. 56. 321 (1906).

Digitized by Google

aus dessen Menge und dem Grenzstrom bei reiner Säure berechnen. Bedeutet M die Zahl, wievielmal mehr Cl′-Ionen als H·-Ionen sich in der Lsg. befinden, so muß, wie Vf. ableitet, sein: $J_{KCl} : J_{HCl} = M - \sqrt{M(M-1)}$. Der Grenzstrom bei reiner Säure wurde theoretisch als doppelt so groß wie der Grenzstrom bei großem Überschuß eines gleichionigen Salzes bestimmt. Wegen sekundärer Wirkungen dieses Salzzusatzes wurde experimentell ein etwas anderes Verhältnis gefunden. Mittels der Reststrommethode wurden ferner die Diffusionskoeff. einiger Säuren bestimmt.

Säure	D	Säure	D
Essigsäure	0,930	Bernsteinsäure . . .	0,692
Propionsäure . . .	0,835	Weinsäure	0,655
Milchsäure	0,820	Benzoesäure	0,766
Buttersäure	0,740	Salizylsäure	0,820 (?)
i-Buttersäure . . .	0,750	Zimtsäure	0,657
Valeriansäure . . .	0,725		

Zum Schluß zieht Eucken noch die Veränderlichkeit des Wid. und der Polarisation in Betracht und kann die Annahme, daß sowohl die Spannung als auch der Wid. bei wachsender Spannung einem konstanten Grenzwert zustreben, wenigstens qualitativ verifizieren. In quantitativer Hinsicht sind die Messungen noch als provisorisch zu betrachten. Es machen sich nämlich zwei Störungen bemerkbar: 1. die unbestimmbare Form des bei der gewählten Versuchsanordnung sich herstellenden Konz-gefälles, und 2. die geringen Verunreinigungen des destillierten Wassers, die wahrscheinlich in Metallionen bestehen.

Fr. Weigert hat seine Studien über die Wirkung der Depolarisatoren[1] fortgesetzt[2] und bringt diesmal hauptsächlich experimentelles Material. Eine früher aufgestellte Gleichung hatte die Bildung von H_2O_2 nicht berücksichtigt und hat daher jetzt keine Berechtigung mehr. Bei fast allen bei der Untersuchung der Depolarisatoren festgestellten Tatsachen wurde, der Nernstschen Formulierung entsprechend, ein vom Potential unabhängiges horizontales Stück der Stromspannungskurve gefunden, der sog. Grenzstrom. Je nachdem das Depolarisationspotential, d. h. die Spannung, bei der die Depolarisation flott verläuft, in geringerer oder größerer Entfernung vom Ruhepotential des Depolarisators liegt, kann man zwischen schnell und langsam wirkenden Depolarisatoren unterscheiden. Praktisch un-

1) Dieses Jahrb. **13**. 411 (1906).
2) Z. physik. Chem. **60**. 513.

Digitized by Google

endlich schnell, so daß Ruhe- und Depolarisationspotential zusammenfallen, reagieren an platiniertem Pt die Oxydationsmittel Cl_2, Br_2 und J_2 und die Reduktionsmittel H_2, Jodion und J_2 bei seiner Oxydation zu JO_3-Ion. Rasch wirken die Oxydationsmittel MnO_4-Ion, JO_3-Ion, BrO_3-Ion, O_2 und H_2O_2 als Oxydations- und Reduktionsmittel, langsam Cr_2O_7-Ion und Überschwefelsäure.

Die Vorbehandlung der Elektrode war in den meisten Fällen die Ursache für anomales Verhalten, und zwar äußerte sie sich an versch. Stellen der Kurve in versch. Weise. Wenn der Grenzstrom noch nicht erreicht war, bewirkte in allen Fällen eine kathodische Vorbeladung einen höheren Reststrom als eine anodische. In dem charakteristischen horizontalen Gebiete selbst war die Wirkung eine versch. Nach anodischer Vorbehandlung scheinen die katalytischen Eigenschaften des Pt schwächer zu sein, als nach kathodischer. Die entgegengesetzten Einflüsse bei den kathodischen Depolarisatoren BrO_3', S_2O_8'', O_2 und H_2O_2 haben ihre Ursache in dem Auftreten von unbeständigen Zwischenstufen, als welche beim O_2 und bei der Überschwefelsäure H_2O_2 und beim Bromation wahrscheinlich bromige Säure erkannt wurde. H_2O_2 zerfällt primär in H_2O und O_2, und der entstehende Sauerstoff geht bei der Reduktion über H_2O_2 in H_2O über. Bei den anderen Oxydationsmitteln, bei welchen keine Wirkung beobachtet wurde, ist die Bildung eines sehr schnell zersetzlichen Zwischenkörpers natürlich nicht ausgeschlossen. Für diejenigen Depolarisatoren, welche an der Elektrode so schnell reagieren, daß der Grenzstrom sicher erreicht war, wurden mit geeichten Elektroden die Diffusionskoeff. bei Zimmertemp. bestimmt.

Depolarisator	Diffusionskoeff.	Depolarisator	Diffusionskoeff.
Chromsäure . .	0,86	Überschwefelsäure .	0,86
Jodsäure . . .	0,74	Wasserstoffsuperoxyd	1,33 und 1,2
Bromsäure . . .	1,00		

Die schon von anderen Beobachtern ermittelte Tatsache, daß die Stromspannungskurven bei Ggw. von anodischen Depolarisatoren bei tiefen anodischen Potentialen Anomalien aufweisen, wurde bei der Oxydation des H_2O_2, des Jods zu Jodsäure, und qualitativ bei dem Übergang von Ferro zu Ferri gleichfalls beobachtet. Sie scheint für die Anodenvorgänge am Pt charakteristisch zu sein und ihren Grund in der schon erwähnten Verringerung der katalytischen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche bei zunehmender anodischer Polarisierung zu haben.

Digitized by Google

Die Betrachtung der Stromspannungskurven erlaubt einige Tatsachen zu erklären, wenn man die Diffusionsverhältnisse in der Nähe der Elektrode berücksichtigt. So veranlaßt die Absch. einer zusammenhängenden Jodhaut eine Verdickung der ungerührten Diffusionsschicht und bewirkt beim steten Zunehmen durch den Depolarisationsvorgang einer sehr starken Stromsturz bei der Reduktion des Jodations, dagegen nur eine geringe Verkleinerung des Grenzstromes bei der Reduktion nicht zu verd. Jodionlsgg., weil in diesem Falle die Dicke der Jodhaut stationär ist.

Bei kleiner Rk-gschw. an der Elektrodenoberfläche, wie sie z. B. bei der Reduktion des Bromations an glattem Pt vorhanden ist, kann es vorkommen, daß die Stromstärke an einer rotierenden Elektrode kleiner ist als an der ruhenden. Diese Erscheinung deutet Weigert durch das Auftreten von Zwischenprodukten, welche mit nicht unendlich großer Gschw. zu dem Endprodukt weiter reduziert werden.

Bei der kathodischen Reduktion wäss. J-KJ-Lsgg. wird von einer gewissen Spannung an im stationären Zustande die Konz. des J an der Kathode verschwindend klein gegenüber der im Elektrolyten, und die Stromstärke wird bestimmt durch die Menge J, die in der Zeiteinheit zur Kathode diffundiert. Daher steigt die Stromstärke nicht weiter mit zunehmender Elektrodenspannung. Diesen Strom hat E. Brunner[1] „Grenzstrom“ genannt. Derselbe Vf. sucht nun[2] die Frage zu beantworten: Ist die kathodische Reduktion von J zu J′ und die anodische Oxydation des J′ zu J bei jeder Spannung ein reiner Diffusionsvorgang? Zu diesem Zwecke werden die Polarisationen gemessen, die in schwachsauren, mit KCl-Überschuß versehenen J-KJ-Lsgg. zwischen einer von einem gemessenen Strom durchflossenen Beobachtungselektrode und einer stromlosen Hilfselektrode, beide aus Pt, im stationären Zustand bestehen, während gerührt wird. Diese gemessenen Polarisationen werden dann mit denen verglichen, die unter der Voraussetzung berechnet sind, daß die Polarisation nur durch die Konzz. des J und J′ an der Elektrode bestimmt, also eine reine Konz-polarisation ist, mit anderen Worten, daß die Stromstärke bei gegebener Polarisation nur durch Diffusionsgschww. bestimmt ist. Die Stromspannungskurven werden vom kathodischen Grenzstrom, d. i. dem, bei dem völlige Verarmung des J an der Kathode eintritt, bis zur anodischen Abscheidung festen Jods verfolgt. Die Berechnung benutzt das durch besondere Versuche

1) Z. physik. Chem. **56**. 321 (1906). Dieses Jahrb. **13**. 413 (1906).
2) Z. physik. Chem. **58**. 1.

Digitized by Google

ermittelte Verhältnis der Diffusionskoefff. von J' und J'_3, die ebenfalls experimentell gemachte Feststellung, daß diejenigen von J_2 und J_3' einander gleich gesetzt werden dürfen, und die von Jakowkin ermittelte Gleichgewichtskonst. der Rk. $J_2 + J' \rightleftarrows J_3'$. Die Versuche wurden mit platiniertem Pt gemacht. Gefunden wurde $\varepsilon_{\text{boob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}}$, wo ε die Polarisationsspannung bedeutet, nur für eine an Jod sehr verd. Lsg., sonst fand sich sehr gut folgende Beziehung bestätigt: $\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}} + J\left[w_0 + f\left(\frac{d\varepsilon}{dJ}\right)\right]$, wo J die Stromstärke, f eine Funktion von $\frac{d\varepsilon}{dJ}$ ist. Den Faktor von J bezeichnet Brunner als den scheinbaren Wid. zwischen Beobachtungs- und Hilfselektrode. Er zerfällt in zwei Teile: w_0 ist für eine bestimmte Anordnung und Leitf. der Lsg. konstant, läßt sich mit Wechselstrom bestimmen und ist sicher durch Spannungsabfall im Elektrolyten infolge von zwischen Beobachtungs- und Hilfselektrode verlaufenden Stromlinien bedingt. Der andere Teil, $w' = f\left(\frac{d\varepsilon}{dJ}\right)$, stellt die eigentliche Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung dar; er hängt bei gegebener Anordnung und Leitf. der Lsg. von keiner anderen Größe ab als dem Differentialquotienten $\frac{d\varepsilon}{dJ}$, den Brunner „Polarisierbarkeit“ nennt und mit p bezeichnet. w' ist etwas schwächer als proportional p. Für versch. große Beobachtungselektroden ist w' unter vergleichbaren Umständen etwa proportional w_0, beträgt für die kleinsten vorkommenden p-Werte (wo die Kurve: Spannung = Abszisse, Stromstärke = Ordinate am steilsten ist) etwa 10 % von w_0, für die höchsten, wo noch leidlich genaue Beobachtungen möglich sind, etwa das Dreifache von w_0.

Die Form der Abweichung Jw' macht es zusammen mit anderen Umständen sehr unwahrscheinlich, daß außer Konz-polarisation noch geringe Überspannung vorliegt; auch Anteil von O_2-Reduktion ist, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, nicht die Ursache der Abweichung. Diese sieht Vf. vielmehr in ungleicher Verteilung von Stromdichte und Potential über die Elektrode, die auch theoretisch ein Wachsen des aus den Beobachtungen abgeleiteten scheinbaren Wid. mit p erwarten läßt. Versuche mit abgeänderten Bedingungen konnten nicht über die Berechtigung dieser Deutung entscheiden. Dieselbe Beziehung wie am platinierten Pt fand sich auch bei Versuchen an blankem Pt, doch mit etwa dreimal so großen Werten von w'. Die Annahme, daß keine Überspannung vorliegt, wird auch unabhängig von der erwähnten Abweichung durch folgende

Digitized by Google

Erscheinungen bestätigt: 1. Die Differenz zwischen den Polarisationen durch gleich starke anodische und kathodische Ströme stimmt meist gut mit der Berechnung, solange man sich dem kathodischen Grenzstrome nicht zu sehr nähert. 2. Lsgg. von gleichem KJ-Gehalt und zwischen halber und ganzer Sättigung schwankendem Jodgehalt zeigen bei gleichen schwachen Strömen übereinstimmend mit der Berechnung eine von der Jodkonz. fast unabhängige Polarisation.

Der Grenzstrom ist an blankem und platiniertem Pt gleich.

Da sich eine Verzögerung des Vorgangs $2\,J' + 2 \oplus \rightleftarrows J_2$ durch langsamen Verlauf einer chem. Rk. nicht nachweisen läßt, so wird angenommen, daß er direkt, speziell ohne Vermittlung von H_2 und O_2 erfolgt. Brunner vertritt weiterhin die Ansicht, daß weder Fredenhagen noch Sackur beweisen, daß die von ihnen untersuchten elektrischen Reduktionen durch H_2 und Oxydationen durch O_2 vermittelt werden. Er vermutet vielmehr, daß die anodische Auflsg. des H_2 bei mäßiger Polarisation ebenso wie eine kathodische Entw. durch die Gschw. der Rk. $H_2 \rightleftarrows 2H$ geregelt wird. Er empfiehlt schließlich, für entgegengesetzte Vorgänge in erster Linie den entgegengesetzt gleichen Rk-mechanismus in Erwägung zu ziehen.

Es wird ferner auf die zu erwartende Rolle der Diffusion in Elektroden und heterogenen Katalysatoren hingewiesen.

Das elektrochem. Verhalten des Goldes haben A. Coehn und C. L. Jacobsen[1] untersucht und sich zuerst an der Hand von Zerskurven mit der kathodischen Goldabscheidung beschäftigt. Eine Lsg. von Kaliumgoldcyanid, in welcher nur einwertiges Gold nachweisbar ist, zeigte nur eine Unstetigkeit in der kathodischen Zers-kurve. Dagegen ergaben Lsgg. von Goldchlorid, welche neben vorwiegend dreiwertigem Au im Gleichgewichtszustande auch einwertiges in merklicher Menge enthielten und damit noch weitgehend übersättigt werden konnten, mehrere Knickpunkte in der Zers-kurve. Es konnte durch Elektrolyse bei konstantem Potential innerhalb der versch. Gebiete gezeigt werden, welchen Vorgängen die Knickpunkte der Zers-kurve entsprechen. Es werden nämlich in einer reinen Aurichloridlsg. bei niedrigstem Potential Auriionen zu Auroionen abgeladen; dieser Vorgang setzt bei Zimmertemp. bei — 1,1 Volt gegen H_2 ein, bei 85° bereits bei — 1,2 Volt. Ist Gleichgewicht zwischen Auri- und Auroionen vorhanden, so scheiden sich bei — 0,985 Volt Auriionen, von 0,985 Volt ab beide Ionenarten ab, und zwar in um so größerem Verhältnis Auroionen, je höher (weniger negativ) das Potential der Kathode ist.

1) Z. anorg. Chem. 55. 321.

Digitized by Google

Ein dritter Knickpunkt bei — 0,905 Volt bezeichnet den Eintritt eines Vorganges, der die Absch. des Au mit reinem Auriäqu. zur Folge hat. Der Vorgang muß in irreversibler Weise zur Absch. des Au führen, denn es wäre sonst nicht zu verstehen, daß er in der Lsg., die sich im Gleichgewicht in bezug auf die Auri- und Auroionen befindet, bei einem andern Potential erfolgt als derjenige, der bei — 0,985 Volt einsetzt und auch in der Entladung von Au besteht. Es liegen hier vermutlich ähnliche Verhältnisse vor, wie sie bei der Wasserzers. die beiden versch. Knickpunkte hervorrufen.

Die anodische Zers-kurve des Au in $AuCl_3$-Lsg. wurde nicht im Einklang gefunden mit dem Resultat früherer Untersuchungen, daß Au in $AuCl_3$-Lsg. unangreifbar ist. Ein starkes Ansteigen der Kurve bei kleinem Anodenpotential und der etwa 0,18 Volt später erfolgende Abfall deuten darauf hin, daß ein kleines Gebiet bestehen muß, in dann Au in $AuCl_3$ anodisch lsl. ist, und daß erst bei Überschreitung dieses Gebietes Passivität auftritt. Die Elektrolysen bei festgehaltenem Potential lehrten in Einklang damit und im Gegensatz zu früheren Feststellungen, daß in dem bezeichneten kleineren Gebiete von 0,18 Volt das Au quantitativ dreiwertig in Lsg. geht, und daß erst bei Überschreitung des durch die anodische Zers-kurve bezeichneten Punktes (um nur 0,005 Volt) Passivität eintritt. Die einmal bei hohem Potential erlangte Passivität zeigt auch bei der Rückkehr in das ursprüngliche aktive Gebiet der Spannung eine Hysteresis. Während aber außerhalb des Gebietes die Passivität der stabile Zustand ist, ist sie innerhalb der 0,18 Volt labil, und das Au kehrt hier langsam in den aktiven Zustand zurück.

In KCN ist Au anodisch einwertig lsl. Im käuflichen KCN tritt aber bei geringen Konzz. Passivität ein, während sie im reinen KCN auch bei höheren Konzz. ausbleibt. Als Ursache wurde die Anwesenheit von Na-Ionen erkannt, und zwar rührt die Passivität von der Bildung einer dünnen Schicht des gegenüber dem Kaliumgoldcyanid viel schwerer lsl. Natriumgoldcyanids her.

Die Vff. suchen auch die anderen bekannten Passivitätsfälle durch Bildung einer derartigen schwer- oder unangreifbaren Deckschicht zu erklären. Hiernach ist die Passivität als Verhinderung der Auflsg. durch eine unsichtbare, schwerlsl., feste Deckschicht zu betrachten, die an der Anode ausgefällt wird, nachdem durch anfängliche Lsg. der Anode das Lsl-produkt des Anodenmetallions und eines anderen im Elektrolyten enthaltenen Ions überschritten ist.

Die passivierende Wirkung des Natriumions kann als analytischer Nachweis für $Na^{\cdot}$ neben viel $K^{\cdot}$ Verwendung finden.

Digitized by Google

Mit der Untersuchung der Polarisationsspannungen von sauren Silbernitratlsgg. haben sich J. A. Wilkinson und H. W. Gillett[1] beschäftigt, wenn auch nicht gerade eingehend. Der Temp-koeff. einer Lsg. von 11,296 g $AgNO_3$, 2,80 g HNO_3 in 150 ccm Lsg. ist zwischen 0° und 61° linear und beträgt 0,0008 Volt pro Grad. Nimmt die Konz. des $AgNO_3$ ab, so wächst die Polarisationsspannung, aber nicht linear. Durch Extrapolation der Kurve auf eine silbernitratfreie Lsg. ergab sich 1,06 Volt. Ändert sich die $AgNO_3$-Konz. im Verhältnis 5,473 : 0,100, so ändert sich die Polarisationsspannung um 0,13 Volt. Bei Zunahme der Säurekonz. wächst die Spannung erst rasch, dann langsamer an. Eine HNO_3-freie $AgNO_3$-Lsg. hatte die Polarisationsspannung 0,65. Durch Zusatz von 0,14 g HNO_3 wuchs sie auf 0,818. Zugleich bildete sich anodisch Peroxyd oder Peroxydnitrat. Ein weiterer HNO_3-Zusatz auf 10,8 g erhöhte die Spannung um 0,24 Volt.

In den Zers-spannungskurven der versch. Säuren zeigen sich bekanntlich neben den Punkten der Wasserzers. auch noch andere Knickpunkte, welche man auf die Entladung der Anionen oder aber auf die Bildung von Sauerstoff entw. Systemen zurückführt, die durch die Entladung der Anionen entstehen. Eine Stütze der ersteren Auffassung sucht G. Preuner[2] durch Elektrolyse von org. Säuren und durch Analyse der anodisch entweichenden Gase zu bringen. Die Bestimmung der CO_2- und C_2H_6-Mengen in dem Gasgemisch, welches bei der Elektrolyse einer essigsauren Lsg. von Kaliumacetat entw. wird, ergab, daß bei Anwendung einer blanken Pt-Anode noch über 1,7 Volt ein größeres Spannungsgebiet vorhanden ist, in dem keine Acetationen entladen werden. Die Entladung setzt bei einem bestimmten Potential ziemlich plötzlich ein und nimmt mit steigender Spannung zu, so daß sich auf chem. analytischem Wege ein Knickpunkt bestimmen läßt. Der so erhaltene Entladungspunkt findet sich in einer Unregelmäßigkeit in der Zers-spannungskurve bei demselben Potential wieder. In Gemeinschaft mit E. B. Ludlam[3] fand derselbe Vf. die Zers-spannungskurve der Essigsäure in einer essigsauren Kaliumacetatlsg. ($^1/_2$ n CH_3COOH, $^1/_2$ n CH_3COOK) sowohl durch chem. Analyse als auch durch Zers-spannungskurven zu 2,54 Volt, die der Propionsäure unter analogen Bedingungen zu 2,58 Volt. Die Boseschen Knickpunkte bei 2,05 Volt und 2,07 Volt konnten nicht beobachtet werden. Die Knickpunkte in den Zers-spannungskurven

1) J. Physic. Chem **11**. 382.
2) Z. physik. Chem. **59**. 670.
3) Ib. **59**. 682.

Digitized by Google

wurden scharf erhalten durch Auftragen des Logarithmus der Stromstärke. Hieraus ziehen die Vff. den Schluß, daß zwischen Stromstärke und Potential eine (theoretisch auch wahrscheinliche) logarithmische Beziehung besteht. An platinierten Anoden wird bei hoher Stromdichte die Oxydation der Essigsäure wahrscheinlich durch Bildung von Platinoxyden befördert.

Um die Wirkung der Überspannung bei Reduktionen und ähnlichen Vorgängen zu erklären, zieht F. Kaufler[1] die Tatsache heran, daß sich eine mit Überspannung arbeitende Elektrode erhitzt und daß der Wärmeüberschuß über eine reversibel arbeitende Elektrode durch das Produkt aus Überspannung und Elektrizitätsmenge definiert ist. Kaufler glaubt nun, die starke Reduktionswirkung überspannter Elektroden der Hauptsache nach durch eine derartige lokale Tempsteigerung an der Kathode erklären zu können und zeigt, daß sich derartige Reduktionen auch an geheitzten Pt-Elektroden ausführen lassen. Mit zunehmender Temp. der Elektrode sinkt ferner die Überspannung bei konstanter Stromdichte. Die Wirkung der Überspannung bei der Elektrolyse ist nach Kaufler im wesentlichen durch eine lokale Erhitzung der Elektrode erklärbar, wobei die entstehenden Produkte alsbald dem Bereich der höheren Temp. entzogen werden; sie ist also in letzter Linie eine Steigerung der Rk-gschw. Die Hypothese eines H_2- bezw. O_2-Druckes von mehreren Tausend Atmosphären wird daher entbehrlich.

Gegen die Kauflersche Hypothese wendet sich E. Müller[2] und zeigt ihre Haltlosigkeit z. B. durch den Hinweis auf die anodische Bildung von chem. Verbb. mit O_2-haltigen Anionen, die den O_2 unter höherem als Atm-druck enthalten. Die Bildung derartiger Stoffe ist aber nur erklärlich, wenn der Sauerstoff der Anode ebenfalls unter höherem als Atm-druck steht. Die Erfahrung lehrt denn auch, daß nur, wenn die Arbeitselektrode stark überspannt ist, also ein hohes Anodenpotential zeigt, die in Rede stehenden Oxydationsprozesse stattfinden, sonst aber nicht, so daß notwendig Potential und Sauerstoffdruck parallel gehen. Die Hypothese eines hohen Sauerstoffdruckes an überspannten Elektroden ist also nicht entbehrlich. Nach mehreren Bemängelungen der Kauflerschen Arbeitsweise zeigt Müller dann noch die Unrichtigkeit der Kauflerschen Hypothese an dem Beispiel der anodischen Überjodsäurebildung, die an Pt in Ggw. von Fluorion nur 30 % beträgt, am PbO_2 aber 100 %, trotzdem ersteres um nahezu 0,4 Volt gegen dieses überspannt ist. Es

1) Z. f. Elektroch. **13**. 633. 2) Ib. **13**. 681.

Digitized by Google

ließ sich ferner bei der Elektrolyse alkalischer Jodatlsgg. zeigen, daß das Potential einer Pt-Anode sich zeitlich in stetigem Anstieg befindet, und daß mit diesem Anstieg auch der Umfang der Perjodatbildung wächst. Kaufler würde dies so deuten, daß mit diesem Potentialanstieg auch die Temp. entsprechend angewachsen sei. Dann hätte aber auch ein Erhitzen der Elektrolyten die Perjodatausbeute steigern müssen — gerade das Gegenteil war der Fall.

Die Nernstsche Hypothese eines hohen H_2- bezw. O_2-Druckes an überspannten Elektroden ist also vorläufig unentbehrlich.

Mit der Überspannung des H_2 an versch. Metallelektroden haben sich H. Nutton und H. D. Law[1] beschäftigt. Sie ordnen die untersuchten Metalle nach ihrer Fähigkeit, schwer angreifbare Verbb. zu reduzieren, nach der Reihe: Hg, Pb, Cd, Sn, Ag, Bi, Au, Ni, Pt-Schwarz. H_2 an Quecksilber reduziert am leichtesten. Zn, Fe und Al zeigten sich in ihrem reduzierenden Verhalten sehr veränderlich. Bemerkenswert ist die starke Reduktionskraft von Cu und Pt-Schwarz aromatischen Aldehyden gegenüber. Auf Grund ihrer Beobachtungen kommen die Vff. zu dem Schluß, daß die Überspannung eines Metalles eine veränderliche Größe ist, deren Wert von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode abhängt. Die Überspannung an sich wirkt nur wenig katalytisch, während entstehende Oberflächenschichten von sehr großem Einfluß sind. Mit der Steigerung der Überspannung geht auch eine Erhöhung der chem. Wirksamkeit Hand in Hand. Der von Nernst angenommene Zusammenhang zwischen Überspannung und Reduktionsvermögen scheint also nicht zu existieren. Zum Schluß weisen die Vff. darauf hin, daß manche Metalle in einer Form mit hoher und in einer zweiten mit niederer Überspannung aufzutreten vermögen.

Passivität. — Auf Grund von Untersuchungen über das Reflexionsvermögen von aktiven und passiven Eisenspiegeln hatten W. J. Müller und J. Königsberger geäußert, daß die Passivität des Fe nicht durch eine Oxydschicht bewirkt wird. Da diese Behauptung vielfach auf Widerspruch und Einwendungen gestoßen ist, bringen dieselben Vff. noch einmal ihr gesamtes Tatsachenmaterial vor.[2] Sie zeigen, daß in alkalischen Lsgg. das Reflexionsvermögen des Eisens im aktiven und passiven Zustande dasselbe ist. Sie suchen dann die Einwände von Fr. Haber und Fr. Goldschmidt, sowie von E. Müller und F. Spitzer[3] zu widerlegen und kommen zu

1) Chem. N. **95**. 164.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 659.
3) Dieses Jahrb. **13**. 419 (1906).

Digitized by Google

dem Ergebnis, daß diejenigen Theorien, welche die Passivität des Fe durch eine Oxydhaut zu erklären suchen, mit den beobachteten Tatsachen nicht mehr zu vereinigen sind.

Mit der Passivierung, Passivität und Aktivierung des Fe hat sich auch H. L. Heathcote[1] beschäftigt. Zur Feststellung der Passivität benutzte er die Messung der EMK oder eine HNO_3 vom spez. Gew. 1,2, die aktives Fe nicht zu passivieren vermag, passives Fe aber auch noch nicht angreift. Passivierend auf Fe wirken Lsgg. von Salzen, die oxydierend zu wirken vermögen, wenn ihre Anionen auch keinen Sauerstoff enthalten. Die Passivierung verläuft mit meßbarer Gschw. und hängt von allerlei Umständen ab. Passiviert man elektrolytisch durch Verwendung des Fe als Anode, so wächst die Gschw. und der Betrag der Passivierung mit der angelegten EMK. Fe kann ferner durch Erhitzen in O_2 oder Luft passiviert werden, während es in H_2 aktiv bleibt. Diese Tatsache und noch eine Reihe anderer, die Vf. anführt, sprechen für die Oxydhautschichtentheorie der Passivität.

Über passives Cu bezw. über das anodische Verhalten des Cu in Natronlauge hat E. Müller[2] gearbeitet, indem er die mit Spitzer beobachteten Erscheinungen bei der elektrolytischen Bildung von Kupfersuperoxyd weiter verfolgte. Elektrolysiert man NaOH versch. Konz. zwischen einer Cu-Anode und einer Pt-Kathode mit konstanter Stromstärke, so zeigt sich zuerst eine niedrige Spannung, die nur wenig anwächst. Nach gewisser Zeit wächst die Spannung aber plötzlich an, um von da an wieder langsam zu steigen. Die Zeit, welche das Cu gebraucht, um die hohe Spannung zu zeigen, ist umgekehrt proportional der Stromdichte und der Konz. der Lauge. Die chem. Vorgänge an der Cu-Anode sind während des Bestehens der niedrigen und hohen Spannung versch. Solange der plötzliche Spannungsanstieg noch nicht erfolgt ist, geht das Metall quantitativ in Lsg. Die Elektrode überzieht sich mit einem prachtvoll blauen Schleier und nach und nach sinken ebenso gefärbte Schlieren auf den Boden des Troges nieder. Die Cu-Anode selbst hat je nach der Konz. der verwendeten Lauge ein versch. Aussehen. Über 10n-NaOH ist sie mit einer lehmgelben Cu_2O-Schicht bedeckt, in verd. Lsgg. ist sie völlig blank. Beim Potentialanstieg überzieht sich das Cu mit einer gelbgrünen Schicht und entw. Gas. Zugleich bilden sich gelbe Wolken, die unter O_2-Entw. und Blauwerden der Lsg. verschwinden. Das Cu ist vor dem Potentialanstieg aktiv, nachher aber

1) J. Soc. Chem. Ind. **26**. 899.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 133.

Digitized by Google

passiv, wenn man nur die O_2-Entw. in Betracht zieht, die geringen Mengen gelber Wolken aber nicht berücksichtigt. Es ist zweifellos, daß der Übergang aktiv → passiv durch eine Oxydschicht hervorgerufen wird. Die Gesamtheit der Erscheinungen bei der anodischen Polarisation des Cu in NaOH-Lauge stellt Müller folgendermaßen zusammen: „Das völlig blanke Cu ist zunächst aktiv nur bezüglich des Vorganges $Cu + F = Cu'$. Dieser Zustand soll der I-aktive genannt werden. Mit dem Fortgang dieses Vorganges als alleinigen — der zufolge der Schwerlöslichkeit des Oxyduls nur einen kleinen Umfang annehmen kann — überzieht sich die Anode mit Oxydul, sie wird zum erstenmal passiv, und zwar für ausschließliche Oxydulbildung, damit aber aktiv bezüglich des Vorganges $Cu' + F = Cu''$, indem der Strom an der Oxyduldecke gelöstes Oxyd erzeugt und jene darunter fortwährend regeneriert. Dieser Zustand soll der I-passive-II-aktive genannt werden. Mit andauernder Cu''-Bildung überzieht sich die Anode mit Oxyd und wird das zweite Mal passiv, und zwar bezüglich der ausschließlichen Lsg. zweiwertigen Cu. Nun entsteht aus der Oxyddecke Peroxyd, resp. entw. sich O_2. Dieser Zustand, der durch den Vorgang $Cu'' + F \rightarrow Cu'''$ charakterisiert ist, sei der I-II-passive-III-aktive genannt. Somit ergeben sich die folgenden drei Zustände:

1. I-aktiv.
2. I-passiv-II-aktiv, sehr beständig.
3. I-II-passiv-III-aktiv, wenig beständig.

I-II-III-passiv wird die Elektrode nie."

Daß auch Mg unter gewissen Bedingungen ein Verhalten zeigt, das an Passivität erinnert, zeigt R. Lohnstein.[1] Während sich Mg in wäss. Essigsäurelsgg. sehr rasch auflöst, wird es durch Zusatz von etwas $K_2Cr_2O_7$ daran gehindert. Bei einer Konz. von etwa 5 % $CH_3 \cdot COOH$ genügt schon ein Zusatz von etwa 1 % $K_2Cr_2O_7$, um das Mg „lösungspassiv" zu machen. Dabei spielt aber die Beschaffenheit der Oberfläche u. ä. noch eine wichtige Rolle. Die Passivität des Mg in Essigsäure-Kaliumdichromatlsgg. kann durch Zusatz geringer Mengen der Alkali- oder Mg-Salze starker Säuren aufgehoben werden.

Elektrolyse.

Allgemeines. — Eine Deutung der Elektrolyse auf elektrostatischer Grundlage hat G. Rosset[2] zu geben versucht. Er geht

1) Z. f. Elektroch. **13**. 613.
2) Éclair. électr. **53**. 181, 262.

Digitized by Google

von der Annahme aus, daß die Ionen als metallisch leitende Kugeln in dem dielektrischen Lsg-mittel zu betrachten sind, eine Annahme, deren Richtigkeit aber recht zweifelhaft ist, da in versch. zusammengesetzten Ionen die Elektrizitätsmenge an bestimmten Punkten lokalisiert ist. Unter der Einwirkung einer angelegten Spannung sollen sich die Ionen nun zuerst in Ketten ordnen, worauf sich die endständigen Ionen an den Elektroden ent- und umladen, während in der Kette Platzwechsel eintritt und sich je zwei chem. gleichartige, aber entgegengesetzt geladene Ionen zu neutralen Molekülen vereinigen. Gleichzeitig werden aus undiss. Elektrolytmolekeln nach dem Massenwirkungsgesetze neue Ionen gebildet und in die Kette eingeschaltet, unter entsprechendem Platzwechsel der Ionen. Wie man sieht, taucht hier die Grotthussche Theorie in etwas veränderter Form wieder auf. Die Arbeitsmengen, welche zu diesen Vorgängen erforderlich sind, werden nun von Rosset mit Hilfe des Coulombschen Gesetzes berechnet und er gelangt schließlich für die Klemmenspannung zu der Gleichung

$$E = V + k^2 T[(2n+1)E_m]\frac{i}{(r+r')E_m},$$

wo V die Zers-spannung, n die Anzahl der Ionen in einer Kette, i die Stromstärke in derselben, r und r' die Radien der Ionen, T die Dauer des ganzen „Viertaktprozesses“, die „Periode der Vibration der Ionenkette“, E_m die mittlere Amplitude eines Ions und k^2 die Coulombsche Konst. (gleich dem reziproken Werte der DEK) bedeutet. Da $(2n+1)E_m$ gleich der Länge der Kette und $(r+r')E_m$ gleich ihrem Querschnitt ist, so enthält dieser Ausdruck auch das Ohmsche Gesetz. Der spez. Wid. der Elektrolyten ist demnach $\varrho = k^2 \cdot T = \frac{T}{K}$.

Um die konstanten Ionenladungen erklären zu können, nimmt Rosset an, daß die Ionengruppen Kondensatoren darstellen, deren Spannungsdifferenz bei bestimmtem mittleren Abstand einen bestimmten mittleren Wert nicht übersteigen kann, ohne daß das Dielektrikum durchbrochen wird. Während nun die Schlagweite der Spannung v annähernd proportional ist, ist die Kapazität c des Kondensators umgekehrt proportional der Dicke des Dielektrikums. Bildet man das Produkt $v \cdot c = q$, so fällt die Entfernung der Ionen heraus, die Ladung jedes Ions erscheint konstant für ein bestimmtes Dielektrikum.

A. Leduc und Labrouste[1] haben eine frisch dargestellte klare Lsg. von Ag_2O zwischen Pt-Elektroden mit 10 bis 20 V. elek-

1) C. r. **145**. 55.

Digitized by Google

trolysiert und an der Kathode unter H_2-Entw. die Bildung einer braunen Wolke beobachtet, die die Vff. auf die Bildung von Ag_4O zurückführen. Anodisch wird O_2 entw., der bei Verwendung einer Ag-Anode nicht auftritt. In diesem Falle schlägt sich ein schwarzer Staub nieder, der sich langsam unter Gasentw. in der Fl. auflöst und vielleicht aus Ag_2O_3 besteht. Werden ziemlich konz. Mischungen von Ag_2O und $AgNO_3$ elektrolysiert, so entweicht kathodisch kein H_2, sondern NH_3 nach der Gleichung: $2AgNO_3 + 10H = NH_4NO_3 + Ag_2 + 3H_2O$. Sehr verd. Lsgg. von Ag_2O und $AgNO_3$ hingegen entw. nur H_2 und die Lsg. reagiert an der Kathode alkalisch. Die Vff. ziehen den etwas kühnen Schluß, daß sich das elektrolytisch abgeschiedene Ag wie ein Alkalimetall verhält und mit H_2O zu reagieren vermag. Silberamalgam hingegen soll diese Rk-fähigkeit nicht besitzen.

B. D. Steele[1] hat KJ in flüssigem SO_2 gelöst und elektrolysiert. Zwischen Pt-Elektroden fällt der Strom bei einer angelegten Spannung von 10 bis 20 V. sehr rasch von 80 bis 100 Milliampere auf weniger als 1 Milliampere ab. Bei 40 V. bemerkt man eine Gasentw., die vielleicht durch das Sieden des SO_2 an den Elektroden zu erklären ist. Nach Unterbrechung des Primärstromes bemerkt man eine Gegenkraft von ungefähr 1 V. Diese Polarisationskraft ist von der Vorgeschichte der Elektroden und von ihrem Material abhängig. Bei Benutzung von Pt-Elektroden wird anodisch J ausgeschieden, das sich aber in dem flüssigen SO_2 auflöst. An Zn-, Fe- und Hg-Anoden wird kein Jod frei, vielmehr bilden sich die entsprechenden Jodide. An Pt-Kathoden bildet sich ein dunkler kristallinischer Niederschlag, der den Potentialabfall bewirkt, hauptsächlich aus K_2SO_3 mit mehr oder weniger SO_2 besteht und bei Strömen von mehr als 20 Milliampere auch freien S beigemischt enthält. Bei Anwendung von Cu- oder Ag-Kathoden wird die Bildung einer isolierenden S-Schicht vermieden, hingegen bilden sich hier die entsprechenden Sulfide, welche beide Leiter sind. Durch besondere Versuche konnte gezeigt werden, daß die Leitf. der Kathodenfl. während der Elektrolyse steigt. Vf. nimmt an, daß in dem flüssigen SO_2 S-Kationen enthalten sind, die bei der Elektrolyse als freier S ausgeschieden werden. Die entsprechenden O-Anionen würden die Bildung des Sulfits nach den Gleichungen $S'''' + 4\oplus = S$; $4K' + 2O'' + SO_2 = 2K_2SO_3$ bewirken. Dem Berichterstatter scheint diese Beleuchtung der Versuche doch etwas gewagt. Obwohl das katho-

1) Chem. N. **96**. 224.

Digitized by Google

dische Auftreten metallischen K nicht bemerkt worden ist, scheint es doch wohl eher möglich, eine sofortige Rk. der zweifellos kathodisch entladenen K-Ionen mit dem Lsg-mittel SO_2 unter Bildung von S und K_2SO_3 nach der Gleichung $4K + 3SO_2 = 2K_2SO_3 + S$ als eine merkliche Diss. $SO_2 \rightleftarrows S'''' + 2O''$ anzunehmen.

Coulometer. — Eine Vergleichung der versch. Formen des Silbervoltameters haben F. E. Smith und T. Mather[1] vorgenommen. Man erhält nach ihnen recht gut übereinstimmende Ergebnisse für das elch. Äqu. des Ag, nämlich im Mittel 1,11827 mg pro Coulomb, wenn man nur die versch. App. mit genügend großen Mengen einer Lsg. eines mehrfach umkristallisierten $AgNO_3$ beschickt. Die Stromstärke wurde mittels der vorhin beschriebenen Stromwage gemessen. Der Fehler beträgt unter diesen Versuchsbedingungen nicht mehr als 1 oder 2 auf 100000.

Mit der Chemie des Silbervoltameters haben sich im Anschluß an diese Arbeit F. E. Smith und T. M. Lowry[2] beschäftigt. Sie finden, daß die Ggw. geringer Mengen Oxyd, Karbonat, Chlorid, Nitrit oder Hyponitrit schädlich wirkt und den Ag-Niederschlag etwas zu schwer werden läßt, während das Ag-Äqu. durch Anwesenheit freier Säure herabgedrückt wird. Die zuerst genannten Verunreinigungen sind in $AgNO_3$-Lsg. etwas lsl., fallen aber an der Kathode aus, sowie die Lsg. dort an Silbernitrat verarmt. $AgClO_3$ und $AgClO_4$ liefern ebenfalls gute Niederschläge, jedoch läßt es sich mit $AgNO_3$ bequemer arbeiten.

Um die wichtige Frage zu entscheiden, ob das elch. Äqu. von der Temp. abhängig ist, haben Fr. Kohlrausch und R. H. Weber[3] untersucht, ob an der Übergangsstelle eines Stromes zwischen ungleich warmen Strecken einer Lsg. Ionen frei werden, was der Fall sein muß, wenn die Konst. des Faradayschen Gesetzes von der Temp. abhängt. Die Lsg. wurde durch den elektrolysierenden Strom selbst erwärmt. Sie befand sich in einem U-förmigen Rohre, dessen unterer Teil durch ein Eisbad gekühlt wurde, wodurch man gleichzeitig eine Übergangsstelle des Stromes von heiß zu kalt und umgekehrt hat. Die steilsten erzielten Temp-gefälle betrugen 40°/cm. Zur Rk. auf Ionenabsch. dienten Indikatoren. Es konnte indessen keine Farbänderung der Indikatoren bei der Elektrolyse von $NaNO_3$, $NaClO_3$, KBr und KJ konstatiert werden, so daß der Temp-koeff. des elch. Äqu. gleich Null oder zum mindesten außerordentlich klein

1) Proc. Roy. Soc. **80**. A. 77.
2) Ib. **80**. A. 78.
3) Phys. Ges. **1907**. 681.

Digitized by Google

zu setzen ist. Der Befund von Rayleigh und Sidgwick[1], die aus ihren Versuchen am Silbervoltameter bei + 4° und + 50° einen Temp-koeff. von $1 \cdot 10^{-5}$ ableiteten, dürfte durch die Fehlerquelle des Silbervoltameters zu erklären sein, wonach der durch die Anodenvorgänge in einer $AgNO_3$-Lsg. entstehende O_2-Verlust bewirken kann, daß die Menge des Ag-Niederschlages bis zu etwa $^1/_{1000}$ zu groß ausfällt.

Wechselstromelektrolyse. — Bei einer Untersuchung über Elektrolyse mit Wechselstrom hatten Le Blanc und Schick[2] und später auch A. Löb[3] beobachtet, daß geglühte und sodann in Alkohol abgeschreckte Cu-Elektroden, sowie auch geschmirgelte bei der Wechselstromelektrolyse sehr viel geringere Ausbeuten geben als kristalline Elektroden. Diese Erscheinung, die als Wechselstrompassivität oder als „edles" Verhalten des Cu (und auch des Zn und Ni) bezeichnet worden war, erklärt sich nun nach A. Löb[4] nicht durch Passivität infolge Bildung einer Oxydschicht, sondern durch Erhöhung der Metallabsch. durch den Gegenstromstoß infolge Überspannungserscheinungen.

Wohin Versuche mit unzulänglichen Mitteln und Methoden führen können, zeigt eine Arbeit von Th. Groß[5], der in einem Pt-Tiegel K_2CO_3 auf Gelbglut erhitzt und unter Zusatz kleiner Mengen KNO_3 mehrere Stunden mit Wechselstrom behandelt hat. Es tritt dabei eine merkliche Auflsg. des Pt ein. Da Groß das Schmelzprodukt nur ungenügend analysiert, glaubt er, daß der Wechselstrom das Pt zerlegt hat.

H. Leiser[6] hat einen App. konstruiert, um bei der elektrischen Reduktion die Prozentzahl der Ausbeute sofort ablesen zu können, und ihn bei der elektrolytischen Reduktion der Wolframsäure benutzt.[7] Wolframsäure bildet in saurer Lsg. an der Kathode eine blaue Lsg. Um anodische Oxydation zu vermeiden, benutzt Leiser Ni-Anoden. Titrimetisch wurde festgestellt, daß dem Reduktionsprodukt die Formel W_4O_{11} zukommt. Bei Anwendung von Pb-Kathoden verläuft der Vorgang infolge der Bildung versch. Produkte komplizierter, unter denen ein brauner Niederschlag von der Zus. WO_2 hervorzuheben ist.

---

1) Phil. Trans. **1884**. II, 457.
2) Z. physik. Chem. **46**. 231.
3) Löb, Dissert. Halle 1905.
4) Z. f. Elektroch. **13**. 789.
5) Elch. Z. **14**. 146.
6) Z. f. Elektroch. **13**. 689.
7) Ib. **13**. 690.

Digitized by Google

Um einen Einblick in den Mechanismus der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure zu bekommen, hat O. Flaschner[1] zunächst die Zwischenprodukte dieser verwickelten Rk. untersucht und sich mit der Elektroreduktion des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure beschäftigt. Er untersuchte insbesondere die Frage, ob durch willkürliche Abstufung des Kathodenpotentials ein Einfluß auf das Entstehen der Rk-produkte ausgeübt werden kann. Die Regel vom abgestuften Potential erwies sich aber von beschränkter Anwendbarkeit. Die Fälle, in denen ihre einfache Anwendung nicht zur praktischen Trennung der Reduktionsprodukte führt, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Nur dann, wenn der Abnahme des Sauerstoffgehaltes des zu reduzierenden Körpers auch eine Abnahme des Oxydationspotentials entspricht, ist eine Abstufung möglich. Schon Haber hat im Nitrosobenzol ein Reduktionsprodukt des Nitrobenzols gefunden, welches ein höheres Oxydationspotential besitzt als der Ausgangskörper. Da nun zwischen Abnahme des Sauerstoffgehaltes und Stärke des Oxydationspotentials kein Zusammenhang abzusehen ist, so bleibt der Erfolg der Abstufung des Kathodenpotentials dem Zufall überlassen. Das angewendete Elektrodenmetall übt einen Einfluß auf die Reduktionsgschw. derart aus, daß es die sonst möglichen Erfolge in praxi vermissen läßt. Es ist nicht bewiesen, daß eine jede Rk. die Zwischenreduktionsprodukte durchlaufen muß; man kann das Auftreten von Zwischenstufen nur mit Wahrscheinlichkeit aus kinetischen Gründen annehmen. Die experimentellen Messungen führten zu folgenden Ergebnissen. Die Regel vom abgestuften Kathodenpotential läßt sich auf die Reduktion der salpetrigen Säure in ihrer Einfachheit nicht anwenden, da schon bei geringen Kathodenpotentialen das Endprodukt der Rk. entsteht. Die Reduktionsgschw. des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure ist an Kathoden aus versch. Metallen versch. Platiniertes Pt erteilt dem Reduktionsvorgang eine verhältnismäßig große Gschw., welche als Katalysierung durch den Pt-Mohr zu betrachten ist. An Cu-Kathoden wird HNO_2 ebenso wie HNO_3 nur zu NH_3 reduziert. Bei den Reduktionen wurde durchweg das Fehlen eines beträchtlichen Teiles des Stromes ohne Gasentwicklung beobachtet. Der Temp-einfluß bei der Reduktion der HNO_2 ist gering.

Bei dieser Untersuchung hatte O. Flaschner[1] gefunden, daß Hydroxylamin an Cu-Kathoden im Gegensatz zu einem früheren Ergebnis Tafels[2] zu NH_3 reduziert wird. J. Tafel und H. Kahl[3]

1) W. Mon. **28**. 209.
2) Z. anorg. Chem. **31**. 289 (1907).
3) Z. anorg. Chem. **56**. 375.

Digitized by Google

haben versucht, diesen Widerspruch aufzuklären, und fassen ihre Ergebnisse dahin zusammen, daß eine Reduktion des Hydroxylamins an einer Cu-Kathode immer dann statt hat, wenn die Kathodengrenzschicht über ein gewisses Maß hinaus an Schwefelsäure verarmt. Der tiefere Grund ist wohl der, daß zwar das freie Hydroxylamin kathodisch angegriffen wird, nicht aber das Hydroxylammoniumion.

Die in den D.R.P. 180672 und 190236 enthaltene Angabe, daß sich auf elch. Wege dargestelltes Fe_2O_3 nicht oder nur schwer elektrolytisch reduzieren läßt, konnte Peters[1] nicht bestätigen. Alkalische Sammler, die mit Eisenoxydplatten versch. Herkunft hergestellt worden waren, zeigten keine wesentlichen Unterschiede. Eine elektrolytische Trägheit konnte nicht festgestellt werden.

Einen interessanten Fall einer Bodenelektrolyse hat H. Bassett[2] beobachtet. An einer beschädigten elektrischen Leitung in der Erde wurde eine beträchtliche Menge Alkali gefunden, welches flüssiges K-Na eingeschlossen enthielt. Da bei einer derartigen Elektrolyse reichlich Wasserstoff entstehen muß, so kann man hierin die Ursache häufiger Explosionen in der Nähe elektrischer Erdleitungen erblicken.

Daß sich bei gewissen Elektrolysen kathodisch auch Kohlenstoff abscheiden kann, haben W. Blum und E. F. Smith[3] bei der Elektrolyse der wäss. Lsgg. der NH_3-Salze der Wein-, Zitronen-, Milch- und Benzoesäure beobachtet, als sie als Kathode einen Pt-Draht anwandten und so eine hohe Stromdichte erzielten. An der Anode wurde gleichzeitig etwas Pt gelöst.

Im vorigen Jahrbuch[4] war über die periodischen Erscheinungen berichtet worden, welche A. Thiel und A. Windelschmidt bei der Elektrolyse von Nickelsalzen beobachtet hatten. Dieselben Vff.[5] haben das Phänomen weiter untersucht und haben mit Hilfe eines registrierenden Hitzdrahtinstrumentes die periodischen Schwingungen der Spannung und Stromstärke graphisch festgehalten. In oxalsaurer Lsg. sind die Schwingungen regelmäßiger und leichter reproduzierbar als in ammoniakalischer Sulfatlsg. Die Grundlage der beobachteten Tatsachen ist wahrscheinlich die periodische Absch. und Auflg. eines Hydroxyds, vermutlich $Ni(OH)_3$, an der Anode, wie denn auch nachgewiesen wurde, daß der Sitz der periodischen Erscheinungen die Anode ist.

---

1) Centr. Akk. **8**. 165.
2) J. Soc. Chem. Ind. **26**. 180.
3) Proc. Am. Phil. Soc. **46**. 59.
4) Dieses Jahrb. **13**. 438 (1906).
5) Z. f. Elektroch. **13**. 317, 408, 436.

Digitized by Google

A. Fischer[1] bemerkt dazu, daß die von Thiel und Windelschmidt beschriebenen Schwingungen schon vor Jahren im Aachener Laboratorium beobachtet worden sind. Fischer weist ferner darauf hin, daß bei der elektrolyischen Ni-Fällung aus Ammoniumoxalatlsg. stets etwas zuviel Ni gefunden wird. Versuche zeigten, daß dies auf einen C-Gehalt des Ni zurückzuführen ist und sich auch bei andern Metallfällungen aus Oxalatlsg. wiederfindet.

Einen neuen und wichtigen Einblick in die Wirkung der Tempänderung bei elektrolytischen Metallabschsch. liefert eine Arbeit von F. Förster[2], die er zusammen mit F. Blankenberg, A. Brunner, H. Lee und W. Römmler durchgeführt hat. Der günstige Einfluß einer Temp-erhöhung ist teilweise auf eine Begünstigung der Diffusionsvorgänge an den Elektroden zurückzuführen. Dieser Umstand scheint aber nicht der maßgebende zu sein.

Während die Kathodenpotentiale, bei denen Cu, Cd, Zn usw. aus ihren kräftig bewegten Sulfatlsgg. elektrolytisch abgeschieden werden, mit zunehmender kathodischer Stromdichte der Theorie entsprechend nur wenig ansteigen, fand F. Spitzer bei der Untersuchung der Absch. von Cu und Zn aus cyankalischer Lsg., daß bei 18° die zur Absch. dieser Metalle erforderlichen Potentiale mit der Stromdichte beträchtlich ansteigen, daß also der Metallabsch. aus diesen Lsgg. Rk-widd. entgegentreten, welche für dieselben Metalle in Sulfatlsgg. nicht vorhanden sind. Andererseits zeigte die Absch. von Ag und Cd aus cyankalischer Lsg. das normale Verhalten, und ebenso Cu und Zn bei 75°, so daß in diesem Falle also eine Temperhöhung die vermuteten Rk-widd. beseitigt. Der Rk-wid. ist aber in der geringeren Gschw. des Zerfalles der Komplexanionen zu suchen. Ein gleiches Verhalten findet man auch bei Komplexkationen, wie Ni, Zn, Cu in ammoniakalischer Lsg., wo Temp-erhöhung ebenfalls die Gschw. des Komplexzerfalles erhöht. Der Unterschied dieser Zerfallsgschww. ermöglicht eine quantitative Trennung zweier Metalle, auch wenn ihre Gleichgewichtspotentiale nicht sehr versch. sind, wie z. B. von Cu und Cd in cyankalischer Lsg. Umgekehrt wird die Trennung von Ni und Zn in ammoniakalischer Lsg. bei 18° verhindert, bei 90° aber ermöglicht.

Um Amalgame elektrolytisch darzustellen und um zu vermeiden, daß die spez. leichteren Amalgame sich an der Oberfläche sammeln und das darunter befindliche Hg vor der weiteren Einwirkung schützen,

1) Z. f. Elektroch. **13**. 361.
2) Ib. **13**. 438 (1906).

Digitized by Google

bringen G. Mc Phail Smith und J. R. Withrow[1] das Hg nach einem Vorgange von Shepherd in ein poröses Tongefäß, welches die Oberfläche des Elektrolyten berührt. Durch Elektrolyse von Lsgg. der Acetate und Nitrate von Alkali- und Erdalkalimetallen erhielten die Vff. so feste Amalgame mit 1,3 % Na, 1,5 % K und 1,73 % Ba. Ca- und Sr-Amalgame ließen sich so nicht herstellen, weil sich die slsl. Hydroxyde abschieden.

Ammonium. — Über die Natur des elektrolytisch dargestellten Ammoniumamalgams herrscht bisher keine völlige Übereinstimmung. Moissan betrachtete dasselbe als eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverb., Rich und Travers auf Grund kryoskopischer Messungen als freies, in Hg gelöstes Ammonium NH_4. Le Blanc hatte auf Grund elektromotorischer Versuche eine Verb. des Ammoniumradikals NH_4 mit Hg angenommen, eine Ansicht, die auch schon Berzelius vertreten hatte. G. Mc Phail Smith[2] glaubt nun diese letztere Ansicht bestätigen zu können. In Wiederholung einiger Moissanscher Versuche ließ er Alkali- und Erdalkaliamalgame auf gesättigte NH_4Cl-Lsgg. einwirken und erhielt, auch aus NH_3-Lsg., Ammoniumamalgam. Er stellte ferner Ammoniumamalgam aus einer Auflsg. von 25 g $(NH_4)_2CO_3$ in 50 ccm H_2O mit 2 kg Hg als Kathode elektrolytisch bei -3^0 bis 0^0 dar. Die Anode stellte ein horizontal disponiertes Pt-Blech dar. Die Elektrolyse wurde 5′ lang, unter Anwendung eines Stromes von 7 V. und 2,3 bis 2,5 Amp. (äqu. ca. 0,12 g NH_4) und unter öfterem Umrühren der Kathode fortgesetzt. Dieses Amalgam ließ Smith auf Lsgg. von KCl, KOH, $BaCl_2$ und von $Ba(OH)_2$ einwirken, wobei das Ammonium gegen K und gegen Ba ausgetauscht wurde. Diese Versuche deuten auf die metallische Natur des Ammoniums hin; es verhält sich vollkommen gleich dem K im Kaliumamalgam. Zum Schluß kritisiert Smith die kryoskopischen Versuche von Rich und Travers, die aus der Gefrierpunktserniedrigung geschlossen hatten, daß im Ammoniumamalgam eine Auflsg. von NH_4 in Hg vorliegt. Smith zeigt, daß man aber auch die Auflg. einer Ammoniumquecksilberverb. in Hg annehmen kann, und gibt ihr die Formel $(NH_4)Hg_m$. Die in Hg gelöste Verb. $(NH_4)Hg_m$ ist aber sehr unbeständig; bei 0^0 zersetzt sie sich langsam, schneller bei Zimmertemp., in H_2, NH_3 und Hg. Die Gase werden von der Masse zurückgehalten und verursachen das charakteristische Aufblähen, das aber nicht eine Eigenschaft der ur-

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 321.
2) Berl Ber. **40**. 2941.

Digitized by Google

sprünglichen Verb., sondern nur ein zufälliges Phänomen seiner Zers. ist.

Einen Versuch, das Ammonium NH_4 im reinen Zustande zu gewinnen, hat H. Moissan[1] gemacht, indem er bei -30^0 unter Anwendung von Pt-Elektroden eine Auflsg. von 3 g NH_4J und 0,5 HgJ_2 in 20 g H_2O elektrolysierte. Bei einer Spannung von 110 V. und bei 2,5 Amp. Stromstärke schied sich an der Kathode ein blauer Körper aus, der sich sofort zersetzte, sobald man den Strom unterbrach, unter H_2-Entw. und Auftreten einer grauen Hg-Wolke. Tauchte Moissan den zersetzlichen blauen Körper ohne Stromunterbrechung in Hg, so löste er sich darin unter Aufblähen auf, und die so erhaltene Lsg. zeigte sämtliche Eigenschaften des gewöhnlichen Ammoniumamalgams.

Smith[2] hat diesen Versuch wiederholt und betrachtet ihn als eine Bestätigung seiner oben gegebenen Schlußfolgerungen über die Konstitution des Ammoniumamalgam.

Im Anschluß an die Arbeit von Smith weist A. Coehn[3] darauf hin, daß er schon vor Smith mit Hilfe von Ammoniumamalgam Bariumamalgam dargestellt hat.

M. W. Travers[4] bemerkt, daß er der Smithschen Annahme einer Lsg. von $(NH_4)Hg_m$ (m ist bei Smith etwa 12) nicht zustimmen könne; „in diesem Falle wäre es nötig, noch die weitere Annahme zu machen, daß auch die Amalgame des K und Na Lsgg. komplexer Hg-Verbb. in Hg darstellen; für eine Schlußfolgerung dieser Art fehlt jedoch bisher jegliche Bestätigung.“ Die Rich-Traverssche Annahme hat wenigstens den Vorzug der Einfachheit.

Elektrolyse. Vorgänge an der Anode.

J. Shukoff[5] hat das Verhalten solcher Metalle untersucht, die bei der anodischen Auflsg. Ionen von versch. Wertigkeit zu bilden vermögen, wie z. B. Cu und Hg. Welche der beiden Ionenarten gebildet wird, hängt von ihrer Tendenz zur Bildung komplexer Verbb. mit dem Elektrolyten ab. So bilden beim Cu die Kuproionen, beim Hg aber die Mercuriionen leichter Komplexe. In dieser Form wird das Metall auch gelöst, das Cu in NaCl und in HCl als Cuproion, das Hg in KJ, KCl, KBr und KSCN als Mercuriion. Indessen spielt

1) C. r. **144**. 790.
2) Berl. Ber. **40**. 2946.
3) Ib. **40**. 3192. Vgl. auch die Erwiderung von Smith daselbst **40**. 4208.
4) Ib. **40**. 3949. Vgl. auch die Erwiderung von Smith daselbst **40**. 4893.
5) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **38**. 1253.

Digitized by Google

auch die Stromdichte und die Rührung des Elektrolyten eine Rolle. Durch große Stromdichten und geringe Mischung wird z. B. die Bildung von Cupriionen und von Mercuroionen begünstigt. Ist der Elekrolyt zur Bildung komplexer Verbb. nicht befähigt, so sind auch Stromdichte und Rührung wirkungslos. In KNO_3- und Na_2SO_4-Lsgg. bilden sich nur Cupriionen. Hg geht in KNO_3-Lsg. so in Lsg., daß die beiden Ionenarten im Gleichgewichtsverhältnis stehen, $Hg_2^{..} : Hg^{..} = 120 : 1$.

Die braune Färbung, welche eine Pt-Anode bei der Elektrolyse von $PtCl_4$ zeigt und die schon von Kohlrausch beobachtet worden war, hat C. Marie[1] von neuem untersucht. Auch er hält es für wahrscheinlich, daß hier eine Oxydation vorliegt. Das Platinoxyd läßt sich durch die Behandlung mit einer angesäuerten KJ-Lsg. nachweisen, da dann Rotfärbung auftritt, deren Intensität einen Schluß auf die Menge des gebildeten Oxyds zuläßt. Auch aus dem Gewichtsverluste der Anode läßt sich die Menge des Platinoxyds feststellen. Nach einer 12stündigen Elektrolyse einer angesäuerten $PtCl_4$-Lsg. mit 2 Amp. betrug sie 0,1 bis 0,8 mg. Das blaue Oxydhäutchen ist in HNO_3 unlsl., löst sich dagegen in salzsaurer KJ-Lsg. Durch Erhitzen wird es zerlegt.

G. Schulze hat seine Untersuchungen[2] über das eigentümliche anode Verhalten von Al-Elektroden fortgesetzt[3] und sich mit den Eigenschaften der Gashaut beschäftigt, welche er zur Erklärung des hohen anodischen Spannungsverlustes annehmen zu müssen glaubt. Diese Gashaut soll aus anodisch abgeschiedenem O_2 bestehen und entsprechend den angelegten Spannungen unter sehr hohen Drucken stehen, die bei geringen Hautdicken ungefähr 5500 Atm. betragen können. Die DC der wirksamen Schicht wird zu 1,4 angenommen. Die maximalen Spannungsgefälle in der Gashaut betragen in wirksamer Richtung bei sehr geringen Dicken 8200 Volt/μ, bei einer Hautdicke von 100 $\mu\mu$ noch 4500 Volt/μ. Das abnorm hohe Spannungsgefälle in wirksamer Richtung und das normale Spannungsgefälle in unwirksamer Richtung lassen sich daraus erklären, daß der Elektrizitätstransport durch sehr dünne Gasschichten hindurch mit Hilfe freier neg. Elektronen stattfindet, daß das hier aber in wirksamer Richtung unmöglich ist, weil der Elektrolyt (Kathode) keine freien neg. Elektronen enthält, so daß die elektrolytischen neg. Ionen an die Stelle der Elektronen treten müssen. Sie brauchen

1) C. r. **145**. 117.
2) Dieses Jahrb. 13. 438 (1906).
3) Ann. Phys. (4) **22**. 543.

Digitized by Google

aber ein viel höheres Spannungsgefälle zum Durchdringen der Gasschicht als die freien neg. Elektronen. In unwirksamer Richtung dagegen stehen freie neg. Elektronen vom Aluminium (Kathode) her zur Verfügung, so daß das normale Spannungsgefälle vorhanden ist. Vf. sucht diese Annahme noch durch Durchschlagsversuche an Zellen zu stützen, in denen nach der Formierung der Elektrolyt durch Hg ersetzt wurde.

Derselbe Vf. untersucht auch[1] das Verhalten von Tantalelektroden, die ebenso wie die Al-Elektroden elektrische Ventilwirkung zeigen. Indessen verläuft die „Formierung" der Tantalelektroden bedeutend schneller als beim Al, da die Endspannung schon nach einigen Minuten erreicht wird. Im Gegensatz zum Al konnte beim Ta kein Elektrolyt gefunden werden, bei dem die Ventilwirkung nicht eintrat. Dies ist wohl dadurch zu erklären, daß Ta mit fast allen chem. Stoffen unlsl. Verbb. zu bilden vermag, die dann das Gerüst für die Gashaut abgeben. Die höchsten Spannungsabdrosselungen wurden in Lsgg. der Alkalikarbonate mit annähernd 1000 V. erreicht. Mit zunehmender Konz. sinkt diese Wirksamkeit rasch. Der schädliche Einfluß einer Erwärmung der Zelle ist bei Ta wesentlich geringer als bei Al. Hingegen ist der schädliche Einfluß von Stromunterbrechungen größer. Die Beziehung zwischen Dicke der Gashaut und ausgehaltener Spannung ist bei Annahme gleicher DC für Ta eine andere als für Al. Die Durchschlagsversuche gegen Hg ergaben dasselbe wie beim Al. Die elektrolytische Ventilwirkung wurde in stark ausgesprochner Weise bei Ta, V, Nb, Al, Mg beobachtet, scheint aber unter günstigen Verhältnissen auch bei andern Metallen vorzukommen. Als „Sperrfähigkeit" bezeichnet G. Schulze die Fähigkeit der wirksamen Schicht, bei einer bestimmten Kapazität eine bestimmte Spannung auszuhalten. Wenn die Sperrfähigkeit groß ist, so ist entweder die DC groß oder die Dicke der wirksamen Schicht klein. Während Vf. als wirksame Schicht bisher eine Gashaut angenommen hat, gibt er in einer dritten Untersuchung[2] auf Grund von Untersuchungen am Mg, Sb und Bi folgende Erklärung. Die feste Haut, in welche die Gashaut eingelagert ist, bildet einen wesentlichen Teil der wirksamen Schicht, so daß sie die DC erheblich beeinflußt, aber sie besteht innerhalb der wirksamen Schicht stets aus dem gleichen Oxyde des als Anode dienenden Metalles und verwandelt sich erst, wenn sie aus der wirksamen Schicht heraus-

1) Ann. Phys. (4) **23**. 226.
2) Ib. (4). **24**. 43.

Digitized by Google

wächst, in die durch den Elektrolyten bedingte chem. Verb., aus der die gewöhnliche feste Haut besteht. Mg zeigt Ventilwirkung in KOH, K_2CO_3, $Na_2HPO_4 + NH_3$, Sb und Bi aber in fast allen Elektrolyten.

Mit der Elektrolyse durch Niederschlagsmembranen haben sich W. S. Millar und W. W. Taylor[1] beschäftigt. Wenn die Ventilwirkung der Al-Anoden auf Bildung einer Hydroxydschicht von großem Wid. zurückzuführen ist, so muß man annehmen, daß die Leitf. derselben für versch. Ionen versch. ist, für K_2SO_4 z. B. relativ groß, für Na_2SO_4 dagegen sehr klein. Solche auswählende Leitf. haben Hittorf, Tammann u. a. an Pergamentpapier und anderen Diaphragmen gefunden. Die Vff. verglichen die Leitf. von Lsgg. versch. Salze in einem U-Rohr mit derjenigen, die dasselbe Gefäß zeigt, wenn in die Strombahn eine Membran eingeschaltet ist, z. B. Pergamentpapier oder ein innerhalb einer porösen Tonwand chem. bezw. elektrolytisch erzeugter slsl. Niederschlag. Als Diaphragmen dienten: Filtrierpapier, Gelatine, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, auf versch. Weise dargestellt. Die Abhängigkeit des Wid. von der Natur des Elektrolyten zeigt sich sehr deutlich; viele Tabellen geben darüber Aufschluß. So reduziert eine $Al(OH)_3$-Membran die Leitf. einer Lsg. von NH_4Cl um 3 %, von NH_4Br um 7 %, von $(NH_4)_2SO_4$ um 20 %, d. h. die Leitf. des SO_4-Ions ist in der Membran am kleinsten. Ähnlich versch. verhalten sich auch Kationen. Eine Chromhydroxydmembran wirkt ähnlich, die Reihenfolge der Anionen ist dieselbe, die Werte stehen aber in anderem Verhältnis. Der Temp-koeff. der Leitf. in den Membranen ist größer als in den membranfreien Lsgg. Die Membranen dürften also durch Temp-wechsel eine Änderung erleiden Durch dauernde Elektrolyse nimmt der Wid. der Membranen noch etwas zu, nimmt aber den alten Wert wieder an, wenn sie eine Zeitlang ohne Strom stehen.

Zur Erklärung für die stromrichtende Wirkung von Al-Anoden in H_2SO_4-Lsgg. wird die Bildung eines Häutchens von $Al(OH)_3$ angenommen, welches dem Durchgange von Al- und SO_4-Ionen großen Wid. entgegensetzen soll. A. Ruban[2] zeigt, daß auch Häutchen von Cu_2FeCy_6 die Eigenschaft besitzen, versch. Ionen in ungleichem Maße durchzulassen.

Die Kapazität und den Wid. einer anodisch polarisierten Al-Elektrode hat C. Mc Cheyne Gordon[3] nach der Nernstschen Me-

1) Proc. Roy. Soc. Edinb. **26**. 447. Ref. v. Heinr. Danneel.
2) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. Phys. Teil, 116.
3) Phys. Rev. **24**. 60.

Digitized by Google

thode gemessen. Die Polarisationskapazität ist zwischen 20 und 100 Volt umgekehrt proportional der Spannung, die zur Bildung des Häutchens angelegt worden ist. Demnach scheint die Dicke dieses Häutchens der angelegten Spannung proportional zu sein. Die Polarisationskapazität scheint ferner von der Art des Elektrolyten unabhängig zu sein, mit Ausnahme von Na_2SO_4- und H_2SO_4-Lsgg., bei denen sich höhere Werte ergaben. Dies läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Häutchen nicht völlig gleichartig sind und am Elektrolyten mehr oder minder schnell wieder gelöst werden. Die Dicke der Häutchen berechnet sich bei geeigneter Annahme der DC = 10 zu 10^{-5} bis 10^{-6} cm. Auch Vf. betrachtet die Häutchen als aus $Al(OH)_3$ bestehend.

J. Sebor und L. Simek[1] haben einige Versuche unternommen, um einerseits den Einfluß von Fremdmetallen im Al bei der elektrolytischen Gleichrichtung von Wechselstrom festzustellen, andererseits die elektrischen Verhältnisse der Al-Zelle zu studieren. Die Versuche sind unter nicht definierten Versuchsbedingungen vorgenommen und tragen zur Klärung der Verhältnisse nur wenig bei.

In derselben Weise, in der B. E. Curry[2] den anodischen Angriff von Bronzen untersucht hat, haben A. T. Lincoln, D. Klein und P. E. Howe[3] das anodische Verhalten versch. Messingsorten geprüft. Sie stellten sich Messingsorten mit 93,6, 86,6, 76,3, 73,4, 66,5, 60,3, 56,8, 51,3, 47,6, 22,6, 10,5 und 3,1 % Cu her und erhitzten sie zwei Wochen lang auf 400°, um die Gleichgewichtszustände dieser Temp. sicher zu erreichen. Diese Messingproben wurden als Anoden einer Pt-Drahtkathode in Elektrolyten gegenübergestellt, die aus 1-n NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $CH_3 \cdot COONa$, Na_2CO_3, $NH_4 \cdot NO_3$ und Ammoniumoxalat bestanden. Es wurde die verbrauchte elektrische Energie und das Gewicht der Anode vor und nach der Elektrolyse gemessen, und der Cu-Gehalt des durch die Korrosion erhaltenen Niederschlages bestimmt. Es ergab sich, daß bei der elektrolytischen Korrosion aller Messingsorten, die mehr als 50 % Cu enthalten, d. h. der sogenannten α-, $\alpha+\beta$- und β-Sorten, Korrosionsprodukte entstehen, die dieselbe Zus. haben wie die angewendeten Messingproben. Durch die Anwesenheit von γ-Kristallen wird eine beträchtliche Abnahme der Korrosion hervorgerufen. Die Korrosionsprodukte von Cu-ärmeren Messingsorten, also von $\gamma+\varepsilon$- und von

1) Z. f. Elektroch. **13**. 113.
2) Dieses Jahrb. **13**. 441.
3) J. Physic. Chem. **11**. 501.

Digitized by Google

$\varepsilon + \eta$-Sorten, bestehen aus fast reinem Zn. In den Kochsalzlsgg. bildet sich lichtgrünes, flockiges Korrosionsprodukt, das beim Stehen dunkelgelb wird. Der Betrag der Korrosion nimmt hier mit steigendem Cu-Gehalte des Messings ab, was für das Verhalten des Messings gegen Meerwasser von Bedeutung ist. In Natriumsulfatlsgg. werden alle Messingproben gleich stark korrodiert. In den anderen Lsgg. nimmt aber die Angreifbarkeit mit wachsendem Cu-Gehalte ab.

Schließlich werden noch Messingsorten mit geringem Sn-Gehalte anodisch aufgelöst. Das Verhalten dieser Proben mit 0,7 bis 1,0 % Sn war ungefähr dasselbe wie das der zinnfreien Messingsorten.

Elektrolyse. Vorgänge im Elektrolyten.

Nach früheren Untersuchungen geht die Stromausbeute an Überschwefelsäure bei andauernder Elektrolyse von Schwefelsäure stetig zurück. Nach einer Patentanmeldung des Konsortiums für elektrochem. Industrie wird diese Abnahme durch die Entstehung von Caroscher Säure verursacht. Um diese Verhältnisse aufzuklären, haben E. Müller und H. Schellhaas[1] die Rolle der Caroschen Säure bei der elektrolytischen Bildung der Überschwefelsäure und ihrer Salze eingehend untersucht, indem sie die Elektrolysenprodukte der Schwefelsäure analysierten und den aktiven Sauerstoff im ganzen, sowie einzeln in der Überschwefelsäure, in der Caroschen Säure und im H_2O_2 bestimmten. Der Gehalt der Lsgg. an H_2O_2 ist praktisch zu vernachlässigen. Die Ausbeute zeigt nicht gleich vom Anfang der Elektrolyse an ihren maximalen Wert, sondern sie beginnt mit kleineren Werten, steigt zu einem Maximum an, um dann erst wieder zu sinken. Dieser anfängliche Anstieg ist besonders schön zu sehen bei niederer Stromdichte und kleiner Säurekonz. Die Menge der Überschwefelsäure und der Caroschen Säure wächst mit der Zeit in ihrer Konz. an, wobei die letztere mit dem Sinken der Stromausbeute parallel geht. Die Carosche Säure wird anodisch zerstört: $H_2SO_5 + 2\,OH' + 2\,\ominus = H_2SO_4 + O_2 + H_2O$, so daß es möglich ist, anodisch doppelt so viel O_2 zu entw. als in einem dahinter geschalteten Knallgascoulometer. Der Umstand, daß die Carosche Säure im Sinne obiger Gleichung an der Anode zerstört wird, macht es nun sehr wahrscheinlich, daß primär von der Anode weg nur Überschwefelsäure in den Elektrolyten gelangt, die sich dann in Carosche Säure umlagert: $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$. Dafür spricht auch der Verlauf der Konz-zunahme der Überschwefelsäure und der

1) Z. f. Elektroch. **13**. 257.

Digitized by Google

Caroschen Säure. Die Vff. machen nun die Annahme, daß bei konstanter Stromstärke und sonst konstant gehaltenen Bedingungen auch die Bildungsgschw. der Überschwefelsäure eine durchaus konstante ist. In diesem Falle wird sich mit der Zeit die Überschwefelsäure im Elektrolyten anreichern, und in demselben Tempo wird auch ihre Umwandlungsgschw. in Caroschen Säure wachsen. Damit wird aber auch die Konz. der Carosche Säure im Verlauf der Elektrolyse wachsen und diese sich in steigendem Maße an den Anodenvorgängen beteiligen. Sie wird dann an der Anode zu H_2SO_4 regeneriert. Es ist das nun vollständig gleichbedeutend damit, daß von der an der Anode gebildeten Überschwefelsäure ein mehr und mehr wachsender Anteil wieder vernichtet wird. Dies muß aber bei fortdauernder Elektrolyse notwendig zu einem Punkte führen, bei dem gerade soviel Überschwefelsäure zerstört wird, als sich bildet, d. h. wir gelangen zu dem Punkte, wo die Stromausbeute gleich Null ist. Dieser wird erreicht sein, wenn die Konz. der $H_2S_2O_8$ im Elektrolyten eine solche geworden ist, daß ihre Umwandlungsgschw. in Carosche Säure gleich geworden ist ihrer Bildungsgschw. an der Anode.

Um diese Annahme zu prüfen, bestimmten Vff. das Anodenpotential während des Stromdurchganges gegen die Dezinormalelektrode und fanden, daß es, der Konz. der $H_2S_2O_8$ entsprechend, zunächst steigt und dann konstant wird.

Um die Überschwefelsäureausbeute zu erhöhen, wurde die Wirkung einiger Zusätze untersucht. HF erhöht das Anodenpotential und die Ausbeute, zerstört aber nicht die Carosche Säure. Durch SO_2 wird die letztere momentan reduziert. Schweflige Säure wirkt nicht direkt auf $H_2S_2O_8$, sondern nur indirekt in dem Maße, als diese sich in Carosche Säure umwandelt. H_2S wirkt ebenso wie SO_2. HCl erhöht das Anodenpotential, zerstört aber auch die Carosche Säure. Die Ausbeute wird ferner durch Zusatz der Sulfate des K, Na, NH_4, Al und Mg begünstigt, ohne daß dadurch die Carosche Säure vernichtet wird.

Aus ihren Beobachtungen leiten Müller und Schellhaas mehrere praktische Regeln für die Darst. von Überschwefelsäure und von Persulfaten ab, und führen einige Versuche zur Darst. llsl. Persulfate durch.

Zur Herst. von Selensäure elektrolysiert R. Th. Glauser[1] eine konz. Lsg. von SeO_2 in konz. HNO_3 zwischen 50° und 80° bei geringer Kathodenstromdichte und einer Anodenstromdichte von

1) Chem. Z. **31**. 630.

Digitized by Google

4 bis 5 Amp./qcm. Wendet man z. B. 1 g SeO_2 an, so ist diese Menge nach 4 bis 5 Amp.-Stdn. quantitativ zu H_2SeO_4 oxydiert.

Bei der elektrolytischen Darst. von Chlorat wird die Ausbeute durch einen geringen Chromatzusatz bekanntlich erhöht. Bei der Chloritgewinnung zu Bleichzwecken stört aber die intensive Färbung des Chromates, so daß sich A. G. Betts und R. H. Sherry[1] nach einem anderen Material umgesehen haben. Mg erwies sich als Kathodenmaterial sehr geeignet, da es die Ausbeute erheblich steigern soll. Die Mg-Kathode überzieht sich mit einer schützenden Schicht von Oxyd oder von Hydroxyd, die die Bleichlsg. vor der kathodischen Reduktion wie ein Diaphragma schützt.

Zur Herst. eines Cu-Superoxydes schlagen E. Müller und Fr. Spitzer[2] folgenden Weg ein. Ein U-förmig gebogenes Pb-Rohr wurde außen mit einer dicken Schicht von Cu elektrolytisch überzogen. Mit Ausnahme der Endstücke hing es in 12-n NaOH, die sich in einem würfelförmigen Glastrog befand. Es diente mit einer wirksamen Oberfläche von 20 qcm als Anode und wurde während der Elektrolyse von einer Salzlsg von etwa — 5° C durchflossen. Der elektrolytische Trog wurde von außen durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Die Kathode, ein Pt-Blech, war in einer Pukallschen Zelle untergebracht, die mit derselben Lauge gefüllt war und sich zwischen den abwärtsgehenden Schenkeln des Anodenrohres befand. Die Stromstärke betrug 2 Amp., die Klemmspannung 8 Volt, die mittlere Temp. des Bades etwa 5°. Nach vierstündiger Elektrolyse wurde der olivefarbige undurchsichtige Inhalt des Troges abgesaugt, wobei langsame Zers. stattfindet. Die Substanz macht aus konz. HCl Chlor frei und ist durch CuO stark verunreinigt. Zur Bestimmung der Zus. des Superoxydes wurde die Wertigkeit bestimmt, mit der das Cu sich von der Anode entfernt, indem die anodisch entw. Sauerstoffmenge mit der gelösten Cu-Menge verglichen wurde. Es ist wahrscheinlich, daß dem Superoxyd die Formel Cu_2O_3 zukommt.

Schmelzelektrolyse.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze treten auch bei Ausschluß von Nebenrkk. Stromverluste auf. R. Lorenz[3] hat beobachtet, daß die Ursache dieses Stromverlustes in einem Konvektionsstrom von außerordentlicher Größe liegt, der dadurch zustande kommt, daß

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 340.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 26.
3) Ib. **13**. 583.

Digitized by Google

das Metall von der Kathode in Gestalt eines Nebels aufsteigt, zur Anode diffundiert und sich hier mit dem abgeschiedenen Anion wieder vereinigt. Die Bildung dieser Metallnebel beruht nicht auf einer Zerstäubung des Metalles durch den elektrischen Strom. Man kann sie vielmehr auch beobachten, wenn man z. B. in geschmolzenes $PbCl_2$ ein Stückchen Pb einträgt, welches schmilzt und dann Metallnebel aussendet. Eine Beseitigung der Metallnebel und damit eine Verbesserung der Stromausbeute läßt sich durch geringe Zusätze zum geschmolzenen Salze erzielen. Vf. glaubt die günstige Wirkung der Zuschläge bei der Schmelzelektrolyse durch diese Beseitigung der Metallnebel erklären zu können.

Bei der Schmelzflußelektrolyse des $BaCl_2$ und $SrCl_2$ haben K. Arndt und K. Willner[1] anodische Störungen beobachtet, die sie auf das Umkleiden der Anode mit ausgeschiedener, schlecht leitender Kieselsäure zurückführen.

Ch. Couchet und G. Nemirowsky[2] haben geschmolzenes $NaNO_3$ durch Gleich- und Wechselstrom elektrolysiert. Das Nitrat wird dabei zu Nitrit reduziert, unter Bildung von Nitrit und Natriumoxyd, während an der Anode versch. Gase entweichen. Die beste Ausbeute an Nitrit erhält man mit Graphitelektroden. Mit steigender Temp. und steigender Stromdichte nimmt die Ausbeute zu. Gleichstrom liefert bessere Ergebnisse als Wechselstrom.

Ch. Couchet und W. Chauffat[3] haben eine 0,5 proz. $NaNO_3$-Lsg. der Wirkung eines Wechselstromes zwischen Elektroden von versch. Material unterworfen und die Nitritausbeute bestimmt. Es zeigte sich, daß die gebrauchten Elektroden günstiger wirken als neue, und zwar in der Reihenfolge Ag, Cu, Al, Zn, Pb, Cd. Die Reihenfolge für die Alkaliausbeute ist dagegen Cu, Ag, Pb, Al, Zn, Cd. Die Ausbeute steigt ferner mit der Stromdichte und ist am besten bei Lsgg. von 3,6 bis 6,0 %. Ferner arbeitet ein Wechselstrom mit 47 Perioden am günstigsten.

Physikalisch-chemische Analysenmethoden.

Refraktometrie. — Das Brechungsvermögen von Lsgg. ist bekanntlich unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln zur Gehaltsbestimmung geeignet. Die Firma Carl Zeiß-Jena hat ein sehr handliches und recht genaues Eintauchrefraktometer konstruiert, dessen

1) Berl. Ber. **40**. 3025.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 115.
3) Ib. **13**. 410.

Digitized by Google

Benutzung nach den Erfahrungen des Berichterstatters sehr empfohlen werden kann. Mittels dieses Instrumentes hat B. Wagner[1] eine große Anzahl Salz-, Säure- und Basenlsgg. systematisch durchgemessen und die Ergebnisse mit den entsprechenden spez. Gewichtswerten zusammengefaßt. Damit ist die refraktometrische Analyse außerordentlich erleichtert und recht bequem gemacht.

Daß sich die Bestimmung des Brechungsvermögens auch zur fortlaufenden Analyse von Gasen, Abgasen und anderen Gasgemischen verwenden läßt, hat Fr. Haber[2] gezeigt, der im Verein mit Carl Zeiß-Jena für diese Zwecke ein Gasrefraktometer konstruiert hat, mit dem z. B. noch 0,2 Vol-proz. CO_2 in Luft nachweisbar sind.

Chronometrische Analyse. — Eine originelle Methode für gewisse quantitative Analysen hat G. Denigès[3] ausgearbeitet, indem er die Zeit mißt, die nach dem Versetzen der zu untersuchenden Lsg. mit bestimmten Reagentien bis zum Auftreten der ersten Trübung verstreicht. Es liegt also eine Ausdehnung der Landoltschen Zeitrk. vor. In den dargelegten Fällen zeichnet sich die „chronometrische Analyse“ durch Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung aus. Durch eingehendere Durcharbeitung an der Hand der Gesetze der Rk-gschw. werden sich die Versuchsbedingungen wohl genauer feststellen und wird sich die Genauigkeit entsprechend erhöhen lassen.

Mit Hilfe einer Mercurisulfatlsg. von 5 g HgO, 20 ccm H_2SO_4 und 100 ccm H_2O läßt sich chronometrisch die Acetondikarbonsäure in kalten wäss. Lsgg., das Thiophen in kalten methylalkoholischen Lsgg. und das Aceton in siedenden wäss. oder methylalkoholischen Lsgg. bestimmen. Man versetzt, z. B. 5 ccm der acetondikarbonsäurehaltigen Lsg. bei 20° auf einmal mit 0,5 ccm Mercurisulfatlsg, schüttelt sofort um und setzt ein Metronom oder dergl. in Gang. Es wird die Zeit gemessen, nach der die erste Trübung in dem in Augenhöhe in einer Entfernung von 30 bis 40 cm befindlichen Reagensrohr erkennbar wird. Man kann so Mengen von 1 cg bis 8 g Acetondikarbonsäure im Liter bestimmen. Mit Mercuriacetat läßt sich Malonsäure, mit Anilinlsg. lassen sich Aldehyde bestimmen.

Die „chronometrische“ Analyse ist ein hübsches Beispiel für angewandte physikalische Chemie.

---

1) Z. öff. Chem. **13**. 483.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 460.
3) Ann. Chim. et Phys. (8). **12**. 394.

Digitized by Google

Indikatorentheorie. — Es hat sich allmählich ergeben, daß die ionentheoretischen Erklärungen des Verhaltens der Indikatoren nicht in allen Fällen ausreichend sind und durch eine chem. Theorie ergänzt oder ersetzt werden müssen. Eine derartige chem. Indikatorentheorie hatte J. Stieglitz[1] auf Grund der von A. Hantzsch gegebenen Untersuchungen über Pseudosäuren entw. Gegen diese chromophore Theorie der Indikatoren wendet sich P. Rohland.[2] Nach ihm sind die intramol. Umlagerungen, auf welche die chromophore Indikatorentheorie die Farbänderungen bestimmter Stoffe, wie Phenolphtalein, Methylorange, Violursäure, zurückführt, Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades, wie die Annahme der Ionenindikatorentheorie, nach der diese Stoffe, die an sich farblos sind, infolge Diss. gefärbte Ionen bilden können. „Tatsache ist nur, daß z. B. Phenolphtalein in saurer Lsg. farblos, in schwach alkalischer rot, in sehr stark alkalischer farblos, in wiederum durch Wasser verd. Lsg. rot gefärbt ist."

„Zur Erklärung dieser Phänomene geht die chromophore Indikatorentheorie auf die komplizierte Konstitution dieser Verb. zurück; nach dieser Hypothese beruht die Entfärbung auf einer intramol. Umlagerung, auf Bildung einer Laktongruppe $C<^{C_6H_4}_{O}>CO$; dabei gerät diese Theorie in Denkschwierigkeiten; denn nach versch. org. Lehrbüchern wird als Ursache der Entfärbung die Sprengung des Laktonringes angesehen (!), und die Tatsache, daß auf Zusatz von Wasser die Rotfärbung wieder eintritt, dokumentiert genügend die Unzulänglichkeit dieser Theorie."

„Ähnliche Schwächen weist die chromophore Indikatorentheorie auch in bezug auf Methylorange auf; die Tatsachen, daß sich auf Zusatz von schwach diss. Säuren kein Farbumschlag zeigt, und daß die wäss. Lsg. eine Mischfarbe besitzt, finden in der Stellung und Bindung der Atome einer Azoverb. (N:N) und einer solchen vom Chinontypus als Ursachen der Farbänderung gelb-rot keine zureichende Erklärung. Denn die intramol. Umlagerung müßte darnach bei größerer Konz. von Wasserstoffionen stattfinden, bei geringerer aber unterbleiben, ferner in der Lsg. zum Teil die Azoverb., zum Teil die Verb. vom Chinontypus vorhanden sein. Es erhebt sich dann aber sofort die Frage, ob die teilweise Umwandlung durch das Auf-

1) J. Am. Chem. Soc. **25**. 1112 (1905).
2) Chem. Z. **29**. 599 (1905); Berl. Ber. **40**. 2172.

Digitized by Google

lösen in Wasser hervorgerufen wird, oder ob im festen Methylorange schon beide Stoffarten zugegen sind."

„Wenn darnach die Ionenhypothese, die den Vorzug hat, mit der sichern Basis des Massenwirkungsgesetzes in Verb. gebracht werden zu können, zur zureichenden Erklärung ausreicht, wozu noch die Annahme von Chromophoren, die doch nicht allen Tatsachen gerecht zu werden vermag! Daher erscheint eine Verkoppelung der Ionen mit der chromophoren Indikatorentheorie als überflüssige Belastung der erstern."

Gegen diese Ansichten P. Rohlands wendet sich A. Hantzsch.[1] Nach ihm ist es Tatsache, daß die Farbe gewisser Stoffe, wie z. B. $KMnO_4$, $HMnO_4$, MnO_4' usw. durch bestimmte chromophore Gruppen, MnO_4, hervorgerufen wird, und daß diese Farbe durch die Bildung von Salzen bezw. Ionen nicht merklich beeinflußt wird. Dies soll auch für org. farbige Stoffe gelten. „Wenn also diese einfachsten Erscheinungen — Unabhängigkeit der Körperfarbe von der Ionisation — bei vielen anorg. und org. Stoffen (z. B. Kupferchlorid, Helianthin und sämtliche Indikatoren) nicht vorhanden sind, so bedeutet das, daß sich derartige Moleküle bei der Lsg., Diss., Salzbildung usw. auch chem. verändern; sei es durch Umlagerungen, wie bei Pseudosäuren und Pseudobasen; sei es durch Anlagerungen, d. i. Bildung von Hydraten, komplexen Verbb. usw., wie bei vielen Salzen, Nitrokörpern usw. Jedenfalls ist die Behauptung Rohlands, daß farblose Stoffe durch bloße Diss. farbige Ionen bilden können, nicht bewiesen. Wohl aber ist umgekehrt vielfach bewiesen, daß an sich farblose Stoffe durch Isomerisation farbige Ionen liefern, und umgekehrt, so z. B. in der Reihe der Akridoniumbasen, der dem Phenolphtalein verwandten Farbstoffe usw." Hantzsch entkräftet dann eingehend die Einwürfe gegen die chromophortheoretische Betrachtungsweise am Beispiel des Phenolphtaleins.

E. Salm und H. Friedenthal[2] fassen ihre hier schon im vorigen Jahre wiedergegebenen Ergebnisse über die Untersuchungen der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikationen noch einmal[3] zusammen.

Einen Beitrag zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung liefert B. v. Szyszkowski.[4] Während die Farbe von Methylorange in reinem Wasser beim Durchleiten von CO_2 orangegelb wird, schlägt

1) Berl. Ber. **39**. 1090 (1906); **40**. 3017.
2) Dieses Jahrb. **13**. 457 (1906).
3) Z. f. Elektroch. **13**. 125.
4) Z. physik. Chem. **58**. 410.

Digitized by Google

sie in gesättigten NaCl-Lsgg. in rosa um, so daß es den Anschein hat, als ob die Kohlensäure in Kochsalzlsgg. stärker diss. ist. Mehrere Versuche zeigten, daß die Konz. gleichen Wasserstoffionengehaltes bei Essigsäurelsgg. 14mal so groß ist als bei Kohlensäure in NaCl-Lsg., so daß die Diss-konst. der Kohlensäure in einer gesättigten Kochsalzlsg. größer ist als die der Essigsäure in Wasser. Im reinen Wasser ist die Diss-konst. der Kohlensäure 60mal kleiner als die der Essigsäure. Diese Zunahme der diss. Kraft des Lsg-mittels ist dasjenige, was man Neutralsalzwirkung nennt. Nur Elektrolyte üben diese Wirkung aus, Zucker z. B. nicht. Ebenso wie CO_2 verhält sich auch Essigsäure und Ammoniak.

Bekanntlich nimmt bei starken Elektrolyten die Ostwaldsche Konst. mit steigender Konz. stark zu. Faßt man dies als Neutralsalz- oder Ionenwirkung auf, so kann man angenähert die Abhängigkeit der Wirkung von der Ionenkonz. finden. Die Verd-gesetze von Rudolphi, van't Hoff und Kohlrausch schließen sich den Erfahrungen bekanntlich gut an und lassen sich, wenn x den Diss-grad bedeutet, in folgender allgemeinen Gestalt zusammenfassen: $k\frac{x^n}{\sqrt{v}}=\frac{x^2}{(1-x)v}$, wo n bei Rudolphi $= 0$, bei van't Hoff $= 1/2$ und bei Kohlrausch $= -2{,}3$ bis $+ 3{,}4$ ist. Der Faktor $\frac{x^n}{\sqrt{v}}$ würde der Neutralsalzwirkung Rechnung tragen, indem er bei Rudolphi gleich $\sqrt{\frac{1}{v}}$ und bei van't Hoff gleich der Quadratwurzel aus der Ionenkonz. $\sqrt{\frac{x}{v}}$ ist. Indessen genügt diese Form nicht der Bedingung, daß für große Verdd. das Ostwaldsche Gesetz gilt. Es ist also wahrscheinlicher, daß, wie von Nernst, Jahn u. a. angenommen wird, die wahre Gestalt der Gleichung folgende ist: $k\cdot e^{\varphi\left(\frac{x}{v}\right)}=\frac{x_2}{(1-x)v}$, wo φ mit wachsendem Argument zunimmt und für $\frac{x}{v}=0$ ebenfalls gleich Null sind.

Gegen die Szyszkowskische Annahme, daß eine NaCl-Lsg. das Diss-vermögen der CH_3COOH und H_2CO_3 zu erhöhen vermag, lassen sich erhebliche Einwendungen machen. Infolge der Wechselwirkung der schwachen Säure mit dem gelösten NaCl wird eine gewisse Menge HCl frei werden, die dann entsprechend ihrer Konz. auf das Methylorange einwirken wird. Beim KCl und $BaCl_2$ liegen die Verhältnisse ganz entsprechend. Eine eingehendere Prüfung und Durchrechnung dieser Verhältnisse ist wünschenswert.

Digitized by Google

Elektroanalytische Methoden.

Mit ruhendem Elektrolyten. — In einem Beitrage zur Klärung der Frage nach der Zus. der Bäder für Elektroanalysen zeigen A. Thiel und A. Windelschmidt in Übereinstimmung mit Förster[1], daß einfache Bäder häufig den von Classen und A. Fischer bevorzugten komplexen vorzuziehen sind. Die Elektroanalyse des Ni z. B. aus oxalsaurer Lsg. ergibt große Fehler, da das abgeschiedene Ni C-haltig ist.

A. L. Flanigen[2] hat sich mit der Cu-Fällung aus Cyanidlsgg. beschäftigt, eine Methode, die von technischem Werte ist. Sie empfiehlt einen möglichst geringen Überschuß von KCN und Vermeidung einer allzulangen Dauer der Elektrolyse. Ein Zusatz von NH_3 ist zu empfehlen, ein solcher von $(NH_4)_2CO_3$ aber nicht.

Die elektrolytische Ausfällung des Sb aus den Lsgg. seiner Sulfosalze ist die einzige elektroanalytische Methode, die bisher zur quantitativen Bestimmung dieses Metalles in Frage kommt, die aber bei versch. Forschern ungenügende Resultate ergeben hat. J. M. M. Dormaar[3] hat darum die Methode nachgeprüft und gefunden, daß der scheinbar zu hohe Sb-Gehalt, der sich bei der Elektrolyse von Antimonsulfosalzen ergibt, mit der Stromstärke und der Antimonmenge steigt, die sich in Lsg. befindet. Zu diesem Ergebnis war auch schon Henz gekommen. Dormaar weist ferner nach, daß der Überschuß zum größten Teil von der Ggw. von Sauerstoff herrührt. Der geringe Fehler, der auch nach der Reduktion des Metalles mittels H_2 bestehen bleibt, wird durch Einschlüsse verursacht, die der Fl. entstammen, und zwar sind es Schwefelverbb. Die Oxydation, die bei diesem elektrolytischen Verfahren den Fehler herbeiführt, entsteht nicht durch atmosphärische Einflüsse, sondern scheint untrennbar verbunden mit dem elektrolytischen Vorgange selbst.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons ist seine Absch. aus Lsgg. seiner Sulfosalze vorgeschlagen worden. F. Foerster und J. Wolf[4] zeigen aber im Anschluß an eine Untersuchung von F. Henz[5], daß der Sb-Niederschlag stets etwas S und O enthält, daß also die elektroanalytische Bestimmung des Sb aus seinen Sulfosalzlsgg. kein ganz genaues Verfahren ist, sondern den Sb-Gehalt um 1 bis 2 % seines Wertes zu hoch finden läßt. Bei geringen Anforderungen an die Genauigkeit behält die elektroanalytische Methode aber wegen ihrer Bequemlichkeit und Schnelligkeit ihren Wert.

1) Z. angew. Chem. **20**. 1137.
2) J. Am. Chem. Soc. **29**. 455.
3) Z. anorg. Chem. **53**. 349.
4) Z. f. Elektroch. **13**. 205.
5) Z. anorg. Chem. **37**. 1 (1903).

Digitized by Google

Auch H. J. S. Sand[1] hat bei der elektrolytischen Schnellbestimmung des Sb mit gerührtem Elektrolyten unter versch. Bedingungen stets etwas zu viel Sb gefunden.

Die elektrolytische Bestimmung des Bleis als PbO_2 ist nach G. Vortmann[2] nur dann zuverlässig, wenn außer Pb kein anderes Metall mit Ausnahme von Cu in der salpetersauren Lsg. vorhanden ist. Bei Anwesenheit von H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2CrO_4 erhält man zu hohe Resultate; bei zweimaliger Fällung des PbO_2 ist die Bestimmung aber richtig. Bei Anwesenheit von H_3AsO_4 und H_3PO_4 ist die Fällung unvollständig; um eine Trennung zu erzielen, muß man das Pb zuerst als Metall, sodann als PbO_2 fällen. Aber diese Trennung ist umständlich und daher nicht empfehlenswert. Bei Anwesenheit aller übrigen Metalle erhält man unsichere, zumeist zu hohe Zahlen. In diesem Falle kann man sich auf die Bestimmung nur dann verlassen, wenn das Gewicht des PbO_2 bei zweimaliger Fällung keine Änderung erleidet.

Um sehr geringe Mengen von Zn qualitativ nachweisen zu können, fällt W. Neumann[3] das Zn aus einer Alkalizinkatlsg. auf einer Cu-Kathode aus, die aus einem blank geputzten Cu-Drahte besteht. Unter geeigneten Bedingungen will Vf. noch 0,16 Millionstel Gramm Zn an der Färbung der Cu-Kathode nachweisen können.

Zur Aufklärung der Erscheinung, daß bei der Elektrolyse eines Zn- und Ni-haltigen Bades auch das Zn trotz seiner viel größeren Zers-spannung abgeschieden wird, haben E. P. Schoch und A. Hirsch[4] eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen die Stromstärke und die Zus. der Lsg. geändert wurde. Die Temp. war 25°. Die Natur der Elektrolytlsg. wird merkwürdigerweise nicht angegeben. Die Metalle wurden auf Pb-Platten niedergeschlagen, von denen sie durch H_2SO_4 leicht gelöst werden konnten. Es ergab sich, daß die abgeschiedene Menge Zn mit dem Zn-Gehalt des Elektrolyten und mit der Stromdichte zunimmt, und daß das Verhältnis Zn : Ni in der Legierung 4,5 bis 14mal größer als in der Lsg ist. Eine Aufklärung dieser merkwürdigen Erscheinung ist sehr zu wünschen.

Um Sn und As elektrolytisch zu trennen, unterwirft A. Lampén[5] die alkalische Lsg. der Elektrolyse, wodurch das Sn reduziert wird und sich ausscheidet, während As in Lsg. bleibt. Auf 0,1 bis 0,2 g Sn müssen 3,0 bis 3,5 g KOH kommen. Die auf 50 ccm verd.

1) Z. f. Elektroch. **13**. 326.
2) Lieb. Annal. **351**. 283.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 751.
4) J. Am. Chem. Soc. **29**. 314.
5) Chem. Ind. **30**. 128.

Digitized by Google

Lsg. wird 5 bis 10 Minuten gekocht und in der Elektrolysierschale auf 100 ccm weiter verd. Es wird bei 50° mit 3,6 bis 4,2 V. und einer Stromdichte von 0,5 Amp. elektrolysiert, die Temp. innerhalb $^1/_2$ Stunde auf 80 bis 85° gesteigert und mit 0,75 Amp. geendet.

Eine quantitative Trennung des Zinns von Co und Ni hat A. Puschin[1] durch Elektrolyse der sauren oxalsauren Lsgg. dieser Metalle bewirkt, wobei das Zinn allein ausgeschieden wird. Vf. zeigt in einer neuen Untersuchung, daß sich Cr und Mn ebenso wie Co und Ni verhalten und daher durch Elektrolyse vom Sn getrennt werden können. Das Eisen in Oxydulform eignet sich ebenfalls zur Trennung vom Sn, während die Oxydverbb. Schwierigkeiten machen, da die oxalsauren Doppelsalze des Eisenoxyds und des Ammoniums im Gegensatz zu den Oxydulverbb. in saurer oxalsaurer Lsg. lsl. sind und nicht wie diese beim Erhitzen ausfallen.

Um Eisenprodukte mit hohem Chromgehalt zu analysieren, schlägt G. Gallo[2] vor, die betreffende Legierung als Anode in einer 15 proz., mit KOH leicht alkalisch gemachten KCl-Lsg. bei 80 bis 85° zu elektrolysieren. Die Kathode ist ein Pt-Draht. Das Fe fällt als $Fe(OH)_3$ aus, während das Cr als Chromat in Lsg. geht. Enthält die Legierung noch Ni und Mn, so scheiden sich diese ebenfalls als Hydroxyde aus. Um eine Reduktion des Chromats durch den Kathodenwasserstoff zu vermeiden, ist es zu empfehlen, die Kathode in einer kleinen Pukallschen Zelle unterzubringen. Auch P und S will Vf. auf diese Weise leicht in Lsg. bringen.

Um bei quantitativen Analysen Oxydationen von Stoffen bequem durchführen zu können, bringt O. Gasparini[3] dieselben in ein besonders konstruiertes Gefäß, in dem HNO_3 unter der Einwirkung der Elektrolyse mit 8 bis 10 Volt sehr stark oxydierende Eigenschaften erhalten soll. Die Methode soll sich ferner zur toxikologischen Untersuchung auf Mineralgifte eignen, als Ersatz für die Cariussche S-Bestimmung, zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kali usw. in Wein, Dünger, Boden, Samen usw., schließlich zur Aufschließung von Mineralien wie Pyrit, Fahlerz, Chalkopyrit.

Mit bewegtem Elektrolyten. — Eine sehr lehrreiche Beschreibung der Einrichtung zur Ausführung elektroanalytischer Schnellmethoden in seinem Aachener Laboratorium gibt A. Classen[4], bei

1) Z. f. Elektroch. **13**. 153.
2) Atti R. Accad. Linc. Rom. (5) **16**. I, 58.
3) Chemikerz. **31**. 641; Gaz. chim. **37** II, 426.
4) Z f. Elektroch. **13** 183.

Digitized by Google

der die sinnreiche Schaltung und die Elektrolysierapparate hervorzuheben sind, in welchen die Elektrolyten in der erforderlichen Weise rasch bewegt werden. Um eine recht intensive Bewegung des Elektrolyten hervorzurufen, wendet Julia Langness[1] eine besonders geformte Pt-Anode an. Sie hat Schalenform, rotiert konzentrisch zur Kathodenschale und zentrifugiert den Elektrolyten in den Zwischenraum der beiden Schalen hinein. Versch. Versuchstabellen zeigen die große Zeitersparnis bei Benutzung dieser Anordnung. Weniger geschickt, aber immerhin ganz brauchbar ist ein Vorschlag von G. Berju[2], der die Elektroden feststehen, das Becherglas mit dem Elektrolyten aber auf einer Drehscheibe rotieren läßt.

Fr. C. Frary[3] beschreibt einen neuen Apparat für elektrolytische Schnellmethoden, in welchem die Fl. die erforderliche rotierende Bewegung auf Grund des Gesetzes erlangt, daß ein vom Strom durchflossener Leiter, der quer zur Feldrichtung in einem magnetischen Felde liegt, sich zu bewegen strebt, und zwar mit einer Kraft, welche von der Strom- und Feldstärke abhängig ist. Vf. gibt zwei Modifikationen an, die eine mit zylindrischer Drahtnetzelektrode, die andere zur Elektroanalyse mit Hg-Kathode.

H. J. S. Sand[4] hat seine Versuche über die schnelle elektrolytische Fällung und Trennung von Metallen fortgesetzt. Er hat einen neuen App. konstruiert, in welchem zwei Drahtnetzelektroden ineinander stehen. Die eine dient zugleich als Rührer. Außerdem läßt sich eine Hilfselektrode zur Beobachtung des Spannungsabfalles einführen. Durch Benutzung und Abstufung der entsprechenden Potentiale konnte Sand Ag, Hg, Cu, Bi, Pb, Cd und Zn voneinander trennen.

A. Fischer[5] hat einen ähnlichen App. konstruiert, bei dem die Rührung des Elektrolyten jedoch nicht durch eine Elektrode, sondern durch einen besonderen Rührer besorgt wird.

Die Meinungen über die zweckmäßigste Elektrodenform sind noch immer geteilt, es stehen sich noch immer die Classensche mattierte Pt-Schale und die Winklersche Drahtnetzelektrode gegenüber. Als Material für Elektroden scheint Pt unersetzbar zu sein. Wenn auch die Drahtnetzelektrode gegenüber der Schale eine außerordentliche Preisherabsetzung bedeutet, so hat es doch nicht an Versuchen gefehlt, noch weniger kostspieliges Material zu verwenden, wie

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 459. 2) Z. f. chem. Apparatenk. **2**. 456.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 308; Z. angew. Chem. **20**. 1897; J. Am. Chem. Soc. **29**. 1592.
4) J. Chem. Soc. **91**. 373. 5) Z. f. Elektroch. **13**. 469.

Digitized by Google

Ni-Schalen oder Cu-Drahtnetze. L. T. Sherwood und G. Alleman[1] benutzen eine Sn-Schale als Kathode für die Fällung von Zn, Cu, Ag, Cd und Ni bei rotierender Anode. Die Vff. halten sich bei der Bestimmung von Zn, Cd und Ni an die von Exner[2] für Pt-Kathoden gegebenen Vorschriften, die dann auch zum Ziele führen. Bei der Fällung des Cu wurde die Wagnersche Oxalatmethode mit befriedigendem Erfolge angewendet, beim Ag ein Gemisch von Oxalsäure und KCN.

Was Einzelbestimmungen bei bewegtem Elektrolyten anbetrifft, so sei eine Untersuchung von L. F. Witmer[3] erwähnt, der Sn aus Ammoniumsulfidlsgg. bei rotierender Anode ausscheidet, wobei Temperhöhung günstig einwirkt. Die Anwesenheit von Polysulfiden ist zu vermeiden. Die elektrolytische Fällung des Zn hat R. C. Snowdon[4] in ihrer Abhängigkeit von Säure- und Alkaligehalt, von Ggw. reduzierender Stoffe, von Stromstärke und Temp. untersucht. Die Stromstärke, bei der das abgeschiedene Zn sich schlecht abscheidet, hängt vor allem von der Bewegung des Elektrolyten ab. Wenn die Kathode mit 1200 Umdrehungen pro Minute rotiert, können selbst 60 bis 65 Amp./qdcm angewendet werden. Die sauren Lsgg. sind den alkalischen vorzuziehen, obwohl die Niederschläge hier glatter sind. Es wurden in einer alkalischen Lsg. z. B. mit 0,13 Volt und 3,2 Amp/qdcm in 40′ bei 20° 0,394 g, mit 0,6 Volt und 20 Amp./qdcm in 15′ 0,930 g mit einer Ausbeute von 99,49 bezw. 100,70 % erzielt. Im ersten Falle war das ausgeschiedene Zn sehr gut, im letzteren bestand es aus runden Körnchen auf fein kristallisiertem Niederschlage. Die Bildung der Körnchen wird durch Erhöhung der Konz. und Temp. begünstigt, durch Erhöhung der Stromdichte verhindert. Ein Zusatz von Formaldehyd macht die Niederschläge amorph, während Natriumzinkatlsgg. fein kristallinische Niederschläge geben. Auch Fr. C. Frary[5] hat in seinem oben angegebenen App. mit elektromagnetischer Rührung Zn bestimmt. Er benutzt eine Nickeldrahtnetzkathode und scheidet 0,1 g Zn durch 4,5 Amp. in 30″ vollständig aus. Dabei muß der gekühlte Elektrolyt ca. 8 g NaOH enthalten. Für Zn-Mengen bis 0,2 g gebrauchte er 4 bis 5 Amp. während 15′ und dann 1,5 Amp. während weiterer 20′. Zum Schluß bezweifelt er, daß 0,2 g Zn mit 5 Amp. in 15 bis 20′ vollständig ausgefällt werden können, wie dies Exner u. a. angegeben haben. Er erhebt

---

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1065. 2) Dieses Jahrb. **10**. 477 (1903).
3) J. Am Chem. Soc. **29**. 473. 4) J. Physic. Chem. **11**. 369.
5) Z. angew. Chem. **20**. 2247; J. Am. Chem. Soc. **29**. 1596.

Digitized by Google

auch Zweifel an den Ergebnissen von J. Langness[1], die mit 10 bis 13 Amp. in 3′ (!) vollständige Ausscheidung in seinem oben erwähnten App. erzielt haben will.

Ein merkwürdiges Ergebnis hat T. S. Price[2] bei einer Untersuchung über die quantitative Absch. des Zn auf rotierenden Kathoden gehabt. Er findet, daß der Zn-Niederschlag an einer reinen Pt-Kathode stets ungefähr 0,5 % zu schwer ist, auch wenn noch 0,2 bis 0,6 mg Zn im Elektrolyten enthalten sind. Bei Anwendung einer versilberten oder verkupferten Pt-Kathode erhielt er aber richtige und vollständige Zn-Ausscheidung. Der Zinksulfatlsg. waren 2 g Na_2SO_4, 1 g CH_3COONa und erforderlichenfalls zwei Tropfen Eisessig hinzugefügt. Die Elektrolyse war bei 6 bis 6,5 Volt und 2 Amp. und bei 600 bis 700 Umdrehungen der Kathode in 12 bis 14′ beendet. Bei Versuchen in natronalkalischer Lsg. fielen die Ergebnisse im Gegensatz zu denen bei ruhenden Elektroden stets etwas zu hoch aus.

Nach den Untersuchungen von E. T. Wherry und E. F. Smith[3] läßt sich auch Ur und ebenso Mo mit rotierender Anode fällen. Zur vollständigen Fällung des Ur wandten die Vff. 0,2613 g Ur_3O_8, 0,25 ccm $CH_3 \cdot COOH$, 4,5 g $CH_3 \cdot COONa$, 12 Volt, 4 Amp. während 30′ bei 50° an. Auch bei Anwendung von 2 g Ammoniumkarbonat erfolgt die Fällung gut und vollständig. Zur Ausscheidung des Mo benutzen die Vff. 0,1200 g MoO_3, 2 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 10), 1 g K_2SO_4, 16 Volt und 5 Amp. während 25′.

Den Einfluß von H_2SO_4 auf die Absch. von Metallen bei Anwesenheit einer Hg-Kathode und einer rotierenden Anode haben Lily G. Kollock und E. F. Smith[4] studiert. Es ergab sich, daß eine Erhöhung der Säurekonz. die Metallabsch. erschwert und verlangsamt.

Die elektrolytische Trennung der Metalle bietet auch bei den Schnellmethoden noch Schwierigkeiten und hat daher eine größere Anzahl von Untersuchungen veranlaßt.

Nach A. Fischer[5] gelingt eine Trennung des Zn vom Cu bei 3 bis 4 Amp. nur dann, wenn die Anode 1000 Umdrehungen macht, während bei 400 Umdrehungen sofort Zn mit ausfällt. Unter denselben Versuchsbedingungen gelingt die Trennung des Cu vom Ni in 20 bis 25′ nur aus salpetersaurer Lsg. bei Ggw. von $NH_4 \cdot NO_3$. Fr. Förster[6] bemerkt hierzu: „Da letzteres ($NH_4 \cdot NO_3$) für die Ni-Bestimmung durch Abrauchen mit H_2SO_4 wieder zerstört werden

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 459.
2) Trans. Faraday Soc. **3**. 88
3) J. Am Chem. Soc **29**. 806.
4) J. Am. Chem. Soc. **29**. 797.
5) Chem Z. **31**. 25.
6) Z. f. Elektroch. **14**. 5 (1908).

Digitized by Google

muß, so erscheint hiernach der Wert der Schnellelektrolyse, z. B. für die bei Benutzung ruhender Elektrolyte so einfache Analyse von Cu-Ni-Legierungen, noch zweifelhaft."

Versuche zur Trennung von Metallen mit Hilfe der Hg-Kathode haben L. G. Kollock und E. F. Smith[1] angestellt. Cd läßt sich vom Al in Ggw. einiger Tropfen konz. H_2SO_4 durch 7 Volt und 7 Amp. vollständig trennen, ebenso Cd vom Mg und vom Cr. Cu ließ sich vom Al bei Ggw. von 0,5 ccm H_2SO_4 bei 4 Volt und 1 Amp. innerhalb 10′ trennen, während die Trennung des Cu und Zn vom Fe in saurer Sulfatlsg. unter den entsprechenden Versuchsbedingungen nicht gelang.

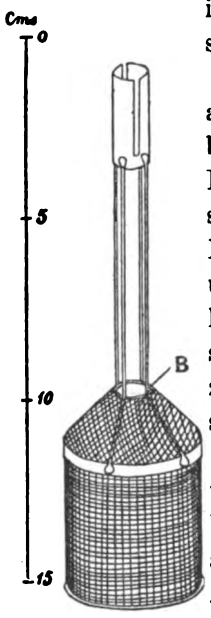


Fig. 23.

H. J. Sand[2] hat seinen oben beschriebenen App. angewendet, um mit begrenzten Spannungen zu arbeiten. Die innere Elektrode rotiert 300 bis 600 mal. Das Potential der Kathode wird gemessen und konstant gehalten. Er hat so, zumeist in der Siedehitze, Hg, Ag, Pb, Bi vom Cu, Ag und Bi vom Pb, Zn und Bi von Cd mit recht gutem Erfolge trennen können. Wie Sand zeigt, ist es auch möglich, mittels seiner Vorrichtung mehr als zwei Metalle voneinander zu trennen. Er gibt einige Versuche mit 3, 4 und selbst 7 Metallen an.

Um auch Anionen auf elektrolytischem Wege und daneben zugleich Alkali- und Erdalkalimetalle zu bestimmen, wendet J. H. Hildebrand[3] eine Anode aus Ag-Drahtnetz und eine Mg-Kathode an. Die Anode besteht aus zwei kreisförmigen versilberten Pt-Drahtnetzen, die 300 Umdrehungen machen. Auf dem Boden des Gefäßes befindet sich Hg. In das innere Gefäß kommt die zu elektrolysierende Lsg., in das äußere verd. Kochsalzlsg. Der Strom wird dem Hg durch einen kreisförmigen Nickeldraht zugeführt. Nach dieser Anordnung, die an das Kellnersche Verfahren der Alkalichloridelektrolyse erinnert, wird das Alkali in das Hg übergeführt und dann im äußeren Gefäße zersetzt. Die Anionen, es handelt sich um Chloride, Bromide, Jodide, Karbonate, Rhodanide, Ferrocyanide, Ferricyanide und Phosphate, bilden mit dem Ag der Anode unlsl. Niederschläge. Die Elektrolyse muß nach Beendigung der Zers. möglichst rasch unterbrochen werden, damit

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 797.
2) J. Chem. Soc. **1907**. 373.
3) J. Am. Chem. Soc. **29**. 447.

Digitized by Google

sich nicht unter Einwirkung des im inneren Gefäße sekundär entstandenen Alkalis an der Anode Ag_2O bilden kann.

Die Frage, ob sich auch andere Metalle als Ag als Anodenmaterial eignen und so die Bestimmung auch anderer Anionen möglich ist, hat Th. D. Mc Cutcheon jr.[1] bearbeitet. Es wurden Pb, Cd, Bi und Zn geprüft, aber gefunden, daß für die meisten Anionen Ag als Anodenmaterial am geeignetsten ist. Während Hildebrand nur K- und Na-Salze elektrolysiert hat, untersucht Mc Cutcheon noch eine Reihe andere Metallsalze. Er fand, daß sich die Amalgame von Li, Na, K, Ca, Sr, Ba in dem äußeren Gefäße unter Bildung ihrer Hydroxyde auflösen, während die Amalgame von Cd, Sn, Sb, Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ni, Co, Ti, V, Zr, Th, La, Ce, Nd, Pr, Mg und Ur in dem inneren Gefäße unter Bildung ihrer Hydroxyde zersetzen. Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, die Metalle der ersten Gruppe elektrolytisch von den Metallen der zweiten zu trennen. Bei der zweiten Gruppe dürfte die Hydroxydbildung wohl kaum über die Amalgambildung hin, sondern direkt erfolgen.

Im Verein mit H. S. Lukens hat E. F. Smith[2] untersucht, welche Mengen von Chloriden der alkalischen Erden in der Hildebrandschen Zelle elektrolytisch zersetzt werden können. Es ergab sich, daß 0,2 g übersteigende Mengen von $BaCl_2$ und $SrCl_2$ bei 3,5 bis 4 Volt und 0,3 Amp. in 40 bis 60′ zufriedenstellend bestimmt werden können. Beim $CaCl_2$ beobachteten die Vff., daß das $Ca(OH)_2$ sich in dem inneren Gefäße bildete. Diese Erscheinung, die im Gegensatz zu dem Befunde Mc Cutcheons steht, wurde durch die Anwesenheit von $MgCl_2$ erklärt. Dieses noch eingehender untersuchte Verhalten des Ca ermöglichte es den Vff. Trennungen von K und Na, sowie von Ba und Sr vom Ca und Mg auszuführen. Unter entsprechenden Bedingungen vermochten sie auch die Alkali- und Erdalkalimetalle von Fe und Al zu trennen.

Im Verein mit Th. P. Mc Cutcheon hat E. F. Smith[3] dann noch das Verhalten der Metalle untersucht, die im Innern der Hildebrandschen Zelle Hydroxyde bilden. Es zeigte sich, daß bei der Elektrolyse der Chloride von Metallen, deren Oxyde dem Sesquioxydtypus angehören (Ce, La, Ne, Pr, V, Fe, Al, Cr) die primär gebildeten Amalgame unter Bildung beständiger kolloidaler Hydroxydlsgg. zersetzt werden. Bei den Chloriden vom Mono- und Dioxydtypus (Co, Mn, Be, Sn, Zn, Ni, Cu—Sn, Th, Zr, Ti, Ur) werden

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1445.
2) Ib. **29**. 1455.
3) Ib. **29**. 1460.

Digitized by Google

dagegen keine oder nur unbeständige kolloidale Lsgg. der Hydroxyde gebildet. Bei stationärer Anode treten auch im ersten Falle keine kolloidalen Lsgg. auf.

X. Elektronentheorie.

H. A. Lorentz[1] zeigt in einem Vortrag über pos. und neg. Elektronen, daß die Annahme einer Existenz der beiden Elektronenarten zu dem Schlusse führt, daß die neutrale Elektrizität als eine wirkliche, etwa paarweise Vereinigung von pos. und neg. Elektronen anzusehen ist, als eine Vereinigung, die sich in einem Teile des Systems bildet und in einem anderen Teile, in den sie durch eine Art von Diffusion hineingetragen wird, wieder zerlegt wird. Nun läßt sich aber zeigen, daß dieser Zustand mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Widerspruch stehen würde. Es kann als erwiesen gelten, daß durch die Vereinigung eines pos. und eines neg. Elektrons ein gewisser Betrag von Wärme erzeugt wird, und daß Wärme absorbiert wird, wenn die Elektronen voneinander getrennt werden. Wenn nun neutrale Elektrizität in einem von zwei miteinander in Berührung stehenden Metallen aufgebaut, in dem anderen zerlegt würde, so würde fortgesetzt in dem einen Körper Wärme entwickelt und in dem zweiten Wärme verzehrt werden.

Über die elektromagnetische Masse gibt T. Levi-Civita[2] einen kritischen Bericht und zwar über die Entw. der Dynamik des Elektrons und die elektromagnetische Erklärung der Materie. Der Vf. kommt zu dem Schlusse, daß es bei den bisher aufgestellten Hypothesen über die Konstitution des Elektrons nicht mehr auf eine experimentelle Entscheidung zwischen den einzelnen, sondern auf eine Ersetzung durch eine strengere theoretische Grundlage ankommt.

Den Vorwurf Abrahams gegen die Lorentzsche Theorie deformierbarer Elektronen, daß sich die longitudinale Masse anders aus der Bewegungsgröße als aus der elektromagnetischen Energie berechnet, so daß man gezwungen sei, einen Teil der vorhandenen Energie als nichtelektromagnetischen Ursprungs anzusehen, sucht E. Cunningham[3] zu widerlegen. Berücksichtigt man die Deformationsarbeit, die sich aus den elektromagnetischen Kräften ergibt,

1) Jahrb. d. Rad u. Elektron. **4**. 125.
2) N. Cim. (5) **14**. 271.
3) Phil. Mag. (6) **14**. 538.

Digitized by Google

so erhält man auch aus dem Energieprinzip die longitudinale Masse auf rein elektromagnetischer Grundlage.

M. Planck[1] versucht in einem Nachtrag zu der Besprechung der Kaufmannschen Ablenkungsmessungen die Abweichungen der Werte für die scheinbare Masse der Elektronen von den Werten der Lorentz-Einsteinschen Relativtheorie durch die Annahme zu erklären, die elektrische Feldstärke zwischen den Kondensatorplatten sei von Kaufmann um 10% zu groß angegeben worden und zwar, weil infolge der Ionisation der Luftreste der Potentialverlauf nicht linear gewesen sei. Kaufmann[2] zeigt daraufhin, daß der Fehler nur 10^{-6}% betragen haben kann.

Zur Berechnung der zur Ionisation eines Moleküls durch Stoß erforderlichen Energie versucht B. Davis[3] die Townsendsche Theorie weiterzubilden. Ein neg. Elektron soll zur Ionisation die kleinstmögliche Energie verbrauchen, wenn es auf das kugelförmig gedachte Molekül radial auftrifft. Bei exzentrischem Stoß muß die von ihm frei durchlaufene Potentialdifferenz entsprechend größer sein, damit die radiale Gschw-komponente allein mindestens diesen Energiebetrag liefert. Die mittlere freie Weglänge des ionisierenden Elektrons wird nach einem Satz von Maxwell berechnet. Aus den von Townsend gegebenen Zahlen über die Beträge der Ionisation durch Stoß lassen sich auf dieser Basis Ionisationsenergien berechnen, welche für Luft, N_2, H_2, CO_2 nahe um 10^{-11} Erg herumliegen.

G. A. Schott[4] beschäftigt sich mit einem Modell des Atoms, welches imstande sein soll, die Beobachtungsresultate der Spektralanalyse zu erklären. Ein Ring von Elektronen, der sich im Felde einer pos. Ladung bewegt, genügt innerhalb gewisser Grenzen einem Teil der gestellten Bedingungen, doch könnte das Modell höchstens 18 Linien geben, deren Intensität so groß ist, daß sie beobachtbar sind. Die einzelnen Systeme von Elektronen, die in ihrer Gesamtheit das leuchtende Gas bilden, sollen dabei einen so großen mittleren Abstand voneinander haben, daß sie im allgemeinen sich nicht beeinflussen. Sind in den einzelnen Systemen schon Elektronenschwingungen vorhanden, so wird, wie Schott in einer weiteren Arbeit zeigt[5], die mittlere Gesamtstrahlung verstärkt, wenn die einzelnen Systeme sich bewegen. Bei gleichförmiger Translation ergibt sich für den ruhenden Beobachter der Dopplereffekt. Erregung von Schwingungen findet nur statt, wenn ein System sich einem anderen

1) Berl. Phys. Ber. **9**. 301.
2) Ib. **9**. 667.
3) Phys. Rev. **24**. 93.
4) Phil. Mag. (6) **13**. 189.
5) Ib. **13**. 657.

Digitized by Google

so weit nähert, daß seine Elektronen durch die in Schwingung befindlichen des anderen beeinflußt werden. Durch Zusammenstöße können nichtleuchtende Atome zum Leuchten angeregt werden.

Weiter wirft dann derselbe Vf.[1] die Frage auf, ob Translation eines leuchtenden Punktes einen Einfluß auf die Wellenlänge des beobachteten Lichtes haben könne. Die Frage fällt je nach der zugrunde gelegten Theorie, Bucherer, Einstein, Lorentz, versch. aus. Vf. schätzt die Gschw. der Kanalstrahlen, die nötig wäre, um den Effekt gerade noch konstatieren zu können (Verschiebung um 0,1 A. E.), auf $2 \cdot 10^8$ cm sec^{-1} und glaubt, das dazu erforderliche Potential sei nicht genügend konstant zu halten.

Aus der Elektronentheorie findet J. Larmor[2] die Anzahl der Elektronen pro ccm bei edleren Metallen zu $^1/_2 \cdot 10^{23}$, so daß die Anzahl der freien Elektronen von der Größenordnung der Molekülzahl zu sein scheint. Die Rechnung zeigt weiter, daß die freie Bew. der Elektronen durch die Moleküle begrenzt wird. Bloch[3] findet für 17 untersuchte Metalle für N Werte von 0,8 bis $27 \cdot 10^{23}$. Die Anzahl der freien Elektronen pro Atom variiert zwischen 1,2 (Hg) und 33 (Ag).

J. Königsberger[4] weist in einem auf der Dresdener Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrag auch darauf hin, daß die theoretischen Grundlagen zur Berechnung von N äußerst unsicher seien.

In einer weiteren Arbeit[5] versucht dann Bloch den Unterschied zwischen der für kurze Wellen beobachteten Absorption der Metalle und der aus der Maxwellschen Formel sich ergebenden Absorption zu beseitigen. Er kann durch Anwendung eines zuerst von J. J. Thomson gegebenen Ausdrucks aus den Beobachtungen von Drude die Dauer der mittleren Weglängen berechnen und findet für die bestleitenden Metalle eine gute Übereinstimmung dieser Werte. — V. Schaffers[6] hält diesen Versuch, die Thomsonsche Formel einzuführen, nicht für geeignet, weil die Zahl der Elektronen dann nicht in Übereinstimmung mit der Formel von Drude für die elektromotorischen Kontaktkräfte steht.

J. J. Thomson[7] stellt eine eingehende theoretische Betrachtung an über den elektrischen Ursprung der Strahlung von heißen Körpern.

---

1) Physik. Z. **8**. 292.
2) Phil. Mag. **14**. 312.
3) C. r. **145**. 754.
4) Physik. Z. **8**. 833; Berl. Phys. Ber. **9**. 386.
5) C. r. **145**. 754.
6) Ib. **145**. 1144.
7) Phil. Mag. **14**. 217.

Digitized by Google

E. Lecher[1] gibt einen Ausdruck für die Kraft, die die beweglichen neg. Elektronen der Volumeneinheit eines Metalles in einem homogenen magnetischen Felde erfahren, falls die Metallplatte mit konstanter Gschw. bewegt wird, oder falls sie ruht und die neg. Elektronen in ihr durch eine EMK konstante translatorische Bewegung annehmen.

Weiter zeigt der gleiche Vf.,[2] daß die Elektronentheorie der Metalle bei sehr hohen Stromdichten Abweichungen vom Ohmschen Gesetz möglich erscheinen läßt. Bei den größten, in einem dünnen Silberdraht realisierbaren Stromdichten konnte die vermutete Abweichung nicht erkannt werden.

E. E. Fournier-d'Albe[3] versucht die Elektronentheorie auf die Elektrolyse anzuwenden unter den Annahmen, daß die geladenen Ionen als Kondensationskerne in der Lsg. wirken und eine Anzahl, wahrscheinlich nicht mehr als 6, Wassermoleküle an sich ziehen.

Auch auf die elektrische Leitf. von Legierungen ist die Elektronentheorie angewandt worden und zwar von R. Schenck.[4] Man muß hierbei zur Aufstellung allgemeiner Regeln unterscheiden zwischen Legierungen, welche Gemenge ihrer Bestandteile sind — diese besitzen eine Leitf., die sich additiv aus der der Komponenten zusammensetzt — und Legierungen solcher Metalle, welche Mischkristalle bilden — diese zeigen stets eine Erniedrigung der Leitf. Es läßt sich für die zweite Gruppe vermuten, daß bei der Wärmeleitung außer den Elektronen auch noch eine Molekülart mitwirkt, bei der Elektrizitätsleitung dagegen nur die Elektronen. Denn bisher hat sich immer eine Vergrößerung des Leitf-quotienten ergeben, woraus folgt, daß durch das aufgelöste Metall die Wärmeleitf. weniger als die elektrische Leitf. erniedrigt wird. In der Legierung spielen sich Diffusionsvorgänge ab, so daß man annehmen kann, daß die gelösten Metallmoleküle diffundieren und an der Wärmeleitung teilnehmen, während sie an der Elektrizitätsleitung nicht beteiligt sind.

Von zusammenfassenden Arbeiten über die Elektronentheorie müssen erwähnt werden:

J. Königsberger, Stand der Forschung über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und ihre Beziehung zur Elektronentheorie. Bericht. (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. [1907] **4**. 158 bis 195.)

---

1) Wien. Ber. **115**. 1327.
2) Wien. Anz. **1907** S. 4.
3) Electrician **58**. 537; Chem. News **95**. 28.
4) Physik. Z. **8**. 239; vgl. auch dieses Jahrb. **14**. 272.

Digitized by Google

O. Lodge, Elektronen oder die Natur und die Eigenschaften der neg. Elektrizität. Aus dem Englischen übersetzt von G. Siebert. (203 S. 6 Mk. Leipzig, Quandt u. Händel.)

N. R. Campbell, Modern electrical Theorie. (XII u. 332 S. mit 32 Fig. im Text, Cambridge, University Press.)

XI. Elektrische Erscheinungen in Gasen.

Gasionen.

J. Frank und R. Pohl[1] modifizieren die Rutherfordsche Methode zur Bestimmung der Ionenbeww. für kleine Gasmengen und wenden sie an zur Bestimmung der Ionenbew. in Helium.[2] Die Rutherfordsche Methode bestimmt die Ionenbew. aus der Amplitude der Ionen im Wechselfelde. Frank und Pohl machen die ursprünglich auf photoelektrische Ionen beschränkte Methode anwendbar auf die von Radium erzeugten Ionen und zwar so, daß auch die Bew. der pos. Ionen gemessen werden kann. Bei der Anwendung der Methode auf bekannte Beww. ergab sich gute Übereinstimmung mit anderen Messungen. In Helium finden die Vff. als Mittelwerte der Beww. der von α-Strahlen erzeugten Ionen

$$U_+ = 5{,}09 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \quad U_- = 6{,}31 \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

Beww., die nur von denen der Wasserstoffionen übertroffen werden. Weiter geben die Vff. eine Zusammenstellung der bis jetzt in versch. Gasen bestimmten Beww. Sie prüfen mit Hilfe dieser Werte das Lenardsche Gesetz, das Proportionalität zwischen Bew. der Gasionen und dem reziproken Wert der Wurzel aus dem Mol-gewicht verlangt. Die für Helium gefundenen Werte geben eine weitere Bestätigung dieses Satzes.

J. Königsberger[3] hat Messungen der Elektrizitätszerstreuung in der Atmosphäre an versch. Orten, A. S. Eve[4] Messungen des Ionengehaltes über dem Ozean vorgenommen. J. Königsberger findet auf freier See bei der Überfahrt nach dem Golf von Mexiko die Bestätigung bereits bekannter Tatsachen: geringe Zerstreuung bei Nebel, kleine Unipolarität bei ruhigem Meer, sehr starke Zerstreuung und Unipolarität nach hohem Seegang infolge „Elektrisierung durch Zerstäuben des Wassers.“ Eves Messungen mit einem Ebertschen

1) Phys. Ges. **5**. 69.
2) Ib. **59**. 194.
3) Physik. Z. **8**. 33.
4) Phil. Mag. **13**. 248.

Digitized by Google

Ionenzähler bei einer Reise von Montreal nach Liverpool zeigen, daß die Ionisation der Atmosphäre über dem nördlichen atlantischen Ozean von gleicher Größe ist wie in Europa und Nordamerika. Ein Zusammenhang zwischen Ionenzahl und Entfernung vom Festland ist nicht zu sehen. Zur Erklärung dieser Ionisation nimmt der Vf. nach einer Untersuchung des Radiumgehaltes des Seewassers an, daß durch die Winde genügende Mengen Emanation vom Lande nach der See geführt werden, und daß die Wiedervereinigung der Ionen auf der See langsamer vor sich gehe als auf dem Lande.

J. Königsberger findet weiter auf der südlichen und nördlichen mexikanischen Hochebene, am Fuß und am Kraterrand des Popocatepetl, am Hochplateau von Colorado (U. S. A.), in den amerikanischen Silberminen Skt. Gertrudis bei Pachura (Zerstreuung dort sehr gering) und endlich am Grand Cannon in Arizona (U. S. A.) teilweise außerordentlich hohe Zerstreuungswerte, die bis zu 60 Prozent gehen, „welche sich wohl nur durch Radioaktivität einzelner sedimentärer Schichten des Karbon oder auch durch lichtelektrische Wirkung der in Arizona sehr intensiven Sonnenstrahlen auf die eisenoxydhaltigen Gesteine erklären lassen."

G. C. Schmidt und W. Hechler[1] haben die Leitf. der Dämpfe von einer größeren Anzahl von Substanzen in einem evakuierbaren Glasrohr meist bei Tempp. von 300 bis 400° qualitativ untersucht. Dämpfe org. Substanzen leiten nicht. Dagegen zeigen unter den anorg. besonders CdJ_2, $ZnCl_2$, ZnJ_2, NH_4J, NH_4Br (dagegen nicht die entsprechenden Hg-Salze) ein zum Teil beträchtliches Leitv.

J. E. Almy[2] bestätigt an mehreren Gasen und Dämpfen in etwas abgeänderter Form die Röntgensche Hypthese, daß die Funkenpotentiale versch. Gase bei gleichem Druck und gleicher Elektrodendistanz umgekehrt ihrer mittleren freien Weglänge sind.

Aus seinen Versuchen über die Zerstreuung der Elektrizität in versch. Gasen zwischen Platten aus versch. Metallen bei hoher Temp. (ausgeführt in Luft, Chlor und Ammoniak) schließt A. Campetti[3], daß chem. Einwirkungen des Gases auf die Elektroden die Zerstreuung wesentlich befördern.

N. Campbell[4] beobachtet eine Wirkung einer Temp-änderung auf die spontane Ionisation in dem Sinne, daß der Strom zwischen den Gefäßwänden und einem axialen Draht während der Periode des Anwärmens verstärkt, während des Abkühlens geschwächt war.

---

1) Phys. Ges. **5**. 39.
2) Phys. Rev. **24**. 50.
3) N. Cim. (5) **13**. 189.
4) Phil. Mag. (6) **13**. 614.

Digitized by Google

Eine Erklärung wird versucht durch die Annahme, daß beim Erwärmen von den Gefäßwänden Staubteilchen gleicher Ladung aufgewirbelt werden, die im Gefäß eine schwache räumliche Ladung bewirken, solange sie schweben. Sie induzieren im Draht eine entgegengesetzte Ladung, welche als Stromverstärkung erscheint. Beim Abkühlen setzen sie sich wieder ab und der ganze Effekt verschwindet.

J. J. Thomson[1] untersucht eine Reihe von Salzen, Phosphate, Nitrate, Chloride, Oxyde auf die von Wehnelt am Oxyd des Bariums und Calciums beobachtete Eigenschaft, beim Erhitzen neg. Elektrizität abzugeben. Phosphate, Nitrate, Chloride geben pos., Oxyde neg. Elektrizität ab. Die Elektrisierung, die die Salze selbst erfahren, ist dieselbe, wie die durch Reibung erzeugte.

Als wichtigste Resultate der von A. E. Garrett[2] studierten Leitf., die von erhitzten Salzen hervorgerufen wird, sind zu nennen: Viele org. Verbb. rufen, wenn man sie auf etwa 360° erhitzt, elektrische Leitf. hervor; die gebildeten Ionen sind sehr groß, ihre Gschw. ist sehr klein, von der Größenordnung der Phosphorionen. Die Leitf. wird von anwesendem Wasser beeinflußt. Bei einigen besonders aktiven Substanzen, Halogenverbb. des Zinks, ist die hervorgerufene Leitf. schon bei gewöhnlichen Tempp. und Drucken nachzuweisen. Die Ionen vermögen Aluminiumfolie von 0,0008 cm Dicke nicht zu durchdringen.

A. Gallarotti[3] bestätigt das Resultat MacClungs, daß bei konstanter Dichte die Ionisation (Röntgenionisation und Radiumionisation) von der Temp. (zwischen — 180° und + 12°) unabhängig ist.

Abbé Tits[4] mißt die Entladungsspannung zwischen einer Kugel und einer Platte in einigen Gasen und in einer sehr großen Zahl von org. Dämpfen. Die Messungen in Gasen stehen in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen. Die Kurve, welche bei 1 cm Funkenlänge die Abhängigkeit der Funkenspannung vom Gasdruck angibt, ist bei den Dämpfen keine gerade, wie bei den untersuchten Gasen, sondern krümmt sich bei Annäherung an die Sättigung immer mehr gegen die Druckachse. Für homologe Verbb. besteht ein vollständiger Parallelismus zwischen Funkenspannung und Mol-gewicht. Isomere Verbb. zeigen ein charakteristisches Verhalten.

P. Villard[5] studiert auf photographischem Wege den Übergang der Glimmentladung in den Lichtbogen bei wachsender Spannung

1) Cambridge Proc. **14**. 105. 2) Phil. Mag. **13**. 728.
3) Rend. R. Acc. dei Linc. **16**. 297.
4) Ann. de la Soc. Scient. de Bruxelles **31**. 144. 5) C. r. **144**. 1261.

Digitized by Google

des sich entladenden Kondensators. Die Ausbreitungsgschw. der pos. Lichtsäule von der Anode gegen die Kathode wächst mit der Spannung bis zum Eintritt momentaner Zündung. Der Lichtbogen wird mit der pos. Lichtsäule identifiziert, der er im magnetischen Verhalten gleicht.

Gegenüber der gewöhnlich gemachten Annahme, daß die bei der lichtelektrischen Entladung abgegebene Elektrizitätsmenge proportional der Lichtintensität sei, weist O. Griffith[1] experimentell nach, daß die Proportionalität nicht besteht. Seine Versuche beziehen sich auf Zink im Vakuum als lichtempfindliche Substanz unter der Belichtung durch Funkenstrecken mit versch. Elektrodenmaterial (Al, Fe).

Durch Zerstäuben von Fll. können bekanntlich pos. und neg. Ionen erzeugt werden. A. S. Eve[2] zeigt, daß destilliertes Wasser stets mehr neg. als pos. Ionen bildet, ebenso Äther. Bei der Zerstäubung von Substanzen wie Chloroform, Alkohol, Methyljodid, Essigsäure, Aldehyd, Amylacetat werden gleichviel pos. und neg. Ionen gebildet und zwar ungefähr zwei- bis viermal soviel Ionen wie bei destilliertem Wasser. Zusätze von Natriumchlorid, Seesalz, Natriumkarbonat, von Salzsäure oder Schwefelsäure zum Wasser verringerten die Ionenzahl gegenüber der für Wasser allein. Fll. wie Benzol, Toluol, Terpentin, selbst die flüchtigsten, gaben weniger Ionen als Wasser.

J. A. Cunningham und C. Mukerji[3] bestimmen den Gehalt an pos. und neg. Ionen in Sauerstoff, der auf versch. Wegen erzeugt wird. Es ergibt sich, daß nur ein Ion auf etwa 10^{12} entw. Gasmoleküle kommt.

C. Barus[4] untersucht die Molisierungsgschw. eines durch Becquerelstrahlung ionisierten Gases nach der von ihm ausgebildeten Methode, die aus den Koronaerscheinungen, welche bei der Expansion des ionisierten feuchten Gases sichtbar werden, auf die Anzahl der Ionen zu schließen gestattet, und sucht eine Formel aufzustellen, die die erhaltenen Resultate faßt.

Zusammenfassende Arbeiten: L. Amaduzzi La ionizzazione ed la convezione elettrica nei gas. Attualita scientifiche Nr. 9. 368 S. 5 Lire. Bologna, N. Zanichelli 1907.

A. Righi, Die Bewegung der Ionen bei der elektrischen Entladung. Deutsch von M. Iklé (Leipzig. J. A. Barth).

1) Phil. Mag. (6) **14**. 297.
2) Ib. **14**. 382.
3) Radium **4**. 354.
4) Sill. J. **24**. 419.

Digitized by Google

Leitung in Flammen und Flammengasen.

E. Gold[1] bestimmt die Gschw. der neg. Ionen in Flammen und findet im Gegensatz zu früheren Messungen von Wilson, Moreau und Marx, die übereinstimmend einen Wert von 1000 cm/sec gefunden haben, die Gschw. der neg. Ionen als 10000 bis 13000 cm-sec pro Volt/cm. Gold zeigt einmal, daß die Annahme von Wilson und Moreau, das Potentialgefälle sei für geringe EMKK in der Flamme konstant, nicht richtig ist und erklärt damit die Abweichung seiner Resultate von dem dieser beiden Autoren. Da gerade an den Elektroden der Potentialgradient sich stark ändert und Marx die Gschw. unter Annahme einer gleichmäßigen Ionisation berechnet hat, so vermutet Gold, daß Marx wahrscheinlich aus diesem Grunde einen zu kleinen Wert gefunden hat.

Die in der Nähe von gewöhnlichen Flammen befindlichen Ionen haben Beww., die etwa 1000mal kleiner sind als die der leicht beweglichen Ionen. Wasserdampf kondensiert sich an ihnen schon bei geringer Übersättigung.

M. de Broglie[2] zeigt, daß Kohlenoxyd, in trockener Luft verbrennend, Ionen liefert, die alle Eigenschaften der durch Strahlen erzeugten Ionen haben. Da in den Verbrennungsprodukten von Kohlenoxyd der bei allen anderen Flammen auftretende Wasserdampf fehlt, so schließt der Vf., daß der Wasserdampf sich wohl an leicht bewegliche Ionen anlagere und sie dadurch in schwer bewegliche verwandle. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, daß die leicht beweglichen Ionen der CO-Flamme schwer beweglich werden, wenn man dem Gasgemisch Wasserdampf zusetzt. In einer weiteren Arbeit[3] findet der Vf. in Flammengasen neutrale Teilchen mit folgenden Eigenschaften: 1. Sie können unter der Wirkung von Radium- und Röntgenstrahlen sich laden; 2. das Gas, welches derartige Teilchen enthält, erlangt beim Durchperlen durch verd. Salzlsgg. eine größere Ionisation als ohne die Teilchen; 3. die Teilchen können durch ein Wattefilter aufgefangen und durch Erhitzung vernichtet werden. Sie verschwinden spontan nach einiger Zeit. Ihre Bew. beträgt etwa $^1/_{1000}$ cm/sec pro Volt/cm.

In einer dritten Arbeit[4] zeigt der Vf., daß ein Gleichgewicht eintreten muß zwischen den leicht und schwer beweglichen Ionen und neutralen Zentren. Läßt man Flammengase, die schwer bewegliche Ionen enthalten, durch Salzlsgg. perlen, so erlangen sie eine

1) Proc. R. Soc. (A) **79**. 43. 2) Le Radium **5**. 184.
3) C. r. **144**. 1153.
4) Soc. franç. de Phys. **265**. 2; Le Radium **4**. 259.

Digitized by Google

beträchtliche Leitf., die durch Einwirkung einer ionisierenden Strahlung wieder zurückgedrängt wird. Diesen Vorgang faßt der Vf. auf als eine Einstellung des oben bezeichneten Gleichgewichts.

Chemische Wirkungen elektrischer Entladungen. Ozonbildung.

P. J. Kirkley[1] untersucht die chem. Wirkungen der elektrischen Entladung in verd. Wasserstoff und Sauerstoff und zwar im wesentlichen die Wirkung in der pos. Lichtsäule. Als Maß der chem. Wirkung dient die Druckerniedrigung, bewirkt durch Absorption des per Elektrizitätseinheit gebildeten Wasserdampfes durch Phosphorpentoxyd. Diese Größe wird für versch. Elektrodenabstände und Drucke bei annähernd konstanter Stromstärke bestimmt. Nach der Townsendschen Ionenstoßtheorie wird die Anzahl der Wassermolekeln w berechnet, welche durch ein neg. Ion bei der Bewegung durch 1 cm der Lichtsäule erzeugt wird und zwar für versch. Drucke p und Feldstärken Y, z. B. $p = 1{,}05$ mm, $Y = 25$ Volt/cm, $w = 1{,}3$. Für die Diss-arbeit einer Sauerstoffmolekel ergibt sich als obere Grenze $6{,}4 \cdot 10^{-12}$ Erg.

Nach J. Stčrba[2] verändern Kathodenstrahlen alle untersuchten Salze. Das Kochsalz entw. Chlor und der Rückstand reagiert alkalisch; blaugefärbtes Steinsalz liefert beim Auflösen mehr Wasserstoff als farbloses; demnach dürfte metallisches Natrium tatsächlich als Ursache der Färbung angesehen werden. Das Natriumnitrat lieferte als erste Stufe der Zers. Nitrit. Natriumsulfat zersetzt sich ohne Sulfit zu bilden. Kaliumchlorat erzeugt Hypochlorit und Chlorid.

H. S. Hower[3] berichtet in zwei Notizen über die Erzeugung von Ozon durch einen photoelektrischen Strom. Ultraviolettes Licht fiel auf eine polierte Platinkugel in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Kugel war auf —1500 Volt geladen. Der Entladungsstrom ging nach gegenüberliegenden geerdeten Drähten. Die Erzeugung von Ozon zeigte eine Folie aus Platin an, das seine Stellung in der Voltaschen Spannungsreihe ändert, wenn es O_3 absorbiert. Nach dieser Methode ist dann festgestellt worden, daß α-Strahlen bei der Umwandlung von O_2 in O_3 ein pos. Resultat geben, β- und γ-Strahlen dagegen nicht.

J. St. Stčrba[4] hat einen zusammenfassenden Bericht über die chem. Wirkungen der Kathodenstrahlen geliefert.

1) Phil. Mag. **13**. 289.
2) Wien. Anz. **1907**. 71; Monatsh. f. Chem. **28**. 397.
3) Phys. Rev. **23**. 251 u. 253.
4) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **4**. 306 bis 346 (1907).

Digitized by Google

Röntgenstrahlen.

J. D. van der Waals jr.[1] schließt aus früheren Beobachtungen von Haga und von Wien, daß die Kathodenstrahlelektronen beim Eindringen in die Antikathode an dieser nicht einfach geradlinig verzögert werden, sondern mit einer großen Menge Teilchen in Wechselwirkung kommen, ehe sie ihre große Gschw. eingebüßt haben. Es würde daraus folgen, daß die Röntgenstrahlen nur zu einem geringen Bruchteil polarisiert sein können.

W. Wien[2] erwidert, daß eine solche Zickzackbewegung eine noch kleinere Wellenlänge und damit eine noch größere Abweichung seiner Beobachtungen von denen von Haga und Wind zur Folge haben würde. J. D. van der Waals jr.[3] zeigt darauf, daß bei der Erwiderung Wiens ein Mißverständnis insofern vorliegt, als die in Betracht kommenden Bewegungen von beiden Autoren versch. aufgefaßt worden sind. Van der Waals präzisiert dann nochmals seine Ansicht.

C. H. Wind kommt bei seinen Versuchen, den Widerspruch in den Beobachtungen von W. Wien auf der einen, von Haga und Wind auf der anderen Seite zu erklären, zu der Hypothese[4], daß nicht nur die Kathodenstrahlenelemente, sondern im Verein mit diesen die Atome der Antikathode die wichtigsten Emissionszentra der Röntgenstrahlen bilden. Die durchbohrten Atome müssen Störungswellen aussenden. Die „Dicke“ dieser Wellen läßt sich aus Durchmesser des Atoms und Gschw. der Kathodenstrahlen zu $3 \cdot 10^{-8}$ berechnen, eine Zahl, die nur wenig über die aus der Beugung der Röntgenstrahlen ermittelten hinausgeht.

Bei seiner Untersuchung über die Polarisation der Röntgenstrahlen und der Sekundärstrahlen kommt H. Haga[5] zu einer Bestätigung der Resultate Barklas, daß die durch eine Kohlenplatte ausgesandten Sekundärstrahlen vollkommen polarisiert sind. Die primären Röntgenstrahlen sind nicht polarisiert. Sind die primären und sekundären Röntgenstrahlen von derselben Natur und die Sekundärstrahlen nicht polarisiert, so sind die primären Röntgenstrahlen nur als ein transversaler Vorgang aufzufassen. H. Haga beobachtete bei diesen Versuchen, daß ein Kohlestab hauptsächlich die härteren, ein Hartgummiring hauptsächlich die weicheren Strahlen absorbiert.

J. J. Thomsons[6] Beobachtungen über sekundäre Röntgenstrahlung führen zu dem Resultat, daß mit steigendem Atomgewicht die

1) Ann. Phys **22**. 603.
2) Ib. **22**. 793.
3) Ib. **23**. 603.
4) Versl. k. Ak. van Wet. **15**. 855.
5) Ann. d. Phys. **23**. 433.
6) Cambridge Proc. **14**. 109.

Digitized by Google

Sekundärstrahlung zunimmt. Eine Ausnahme bildet Nickel. Werden die Primärstrahlen härter, so ergibt sich eine Verschiebung einzelner Stellen der zu konstruierenden Kurve nach den höheren Atomgewichten hin. Dieselbe Ausnahmestellung des Nickels finden Ch. G. Barkla und C. A. Sadler.[1] Sie vermuten als wahres Atomgewicht 61,4.

R. T. Beatty[2] vergleicht die Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlung selbst mit der Durchdringungsfähigkeit der in der Luft erzeugten Sekundärstrahlen und zieht den Schluß, daß die weichen Primärstrahlen nur wenig zerstreut und die härteren Strahlen in eine weichere Sekundärstrahlung umgewandelt werden.

Auch J. A. Crowther beobachtet die sekundäre Röntgenstrahlung, aber in versch. Gasen und Dämpfen.[3] Er faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen: Alle Gase und Dämpfe sind unter dem Einfluß von X-Strahlen eine Quelle von Sekundärstrahlen. Die Absorbierbarkeit der Sekundärstrahlung ändert sich mit der Natur des Gases. Im allgemeinen ist sie ähnlich der Sekundärstrahlung, die von demselben Element in festem Zustand ausgestrahlt wird. Die Intensität der Sekundärstrahlung ist proportional dem Druck des Gases. Die Sekundärstrahlung von einem Gasmolekül ist die Summe der Sekundärstrahlungen der das Molekül bildenden Atome. Gase können in zwei Gruppen geteilt werden, je nachdem sie die Primärstrahlung nur zerstreuen oder umwandeln. Das Verhältnis der Intensitäten der Primär- und Sekundärstrahlung ist unabhängig von der Intensität der Primärstrahlen und im allgemeinen auch von ihrer Härte.

J. M. Adams[4] berichtet über ein Röntgenstrahlenspektrum und die selektive Absorption der Röntgenstrahlen in gewissen Metallen. Das Röntgenstrahlenbündel einer Röntgenröhre mit magnetischem Kathodenstrahlspektrum ist heterogen. Eine Metallplatte zeigt für die versch. Strahlen selektive Absorption. Diese selektive Absorption folgt nicht bei allen Metallen demselben Gesetz, bei bestimmten Metallpaaren ist die Absorption relativ selektiv.

In einer weiteren Arbeit zeigt der gleiche Vf.[5] die Abhängigkeit der absorbierenden Kraft eines Metallschirmes von der Intensität der auffallenden Strahlen und zwar an Platten von Silber, Platin, Kupfer, Zinn und Aluminium. Er findet, daß die absorbierende Kraft eines Schirmes unabhängig von der Intensität der Strahlen ist. Die Oberfläche spielt nur eine geringe Rolle; denn ein Schirm, der aus

1) Phil. Mag. **14**. 408.
2) Ib. **14**. 604.
3) Ib. **14**. 653.
4) Sill. J. (4) **23**. 91; Phil. Mag. **13**. 576.
5) Ib. **23**. 375.

Digitized by Google

mehreren Schichten eines Metalls zusammengesetzt ist, absorbiert ebenso wie ein massiver Schirm von derselben Metalldicke.

Kathodenstrahlen, Anodenstrahlen.

A. Bestelmeyer[1] untersucht die spezifische Ladung und Gschw. der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen. Er findet, daß ihre Gschw. merklich unabhängig ist von der Intensität der Röntgenstrahlen. Sie nimmt mit der Härte der Röhre zu. Der Wert der spezifischen Elektronenladung $\frac{e}{m}$ bei der Gschw. 0 ergibt sich hier als $1{,}72 \cdot 10^7$, also erheblich kleiner als die Simonsche Zahl. Die Veränderlichkeit von $\frac{e}{m}$ mit der Gschw. ist deutlich aus den Versuchen zu ersehen, doch läßt sich eine Entscheidung hinsichtlich der versch. Theorien nicht treffen. Die Einsetzung der erhaltenen Werte von $\frac{e}{m}$ in die Kaufmannschen Berechnungen vergrößert die Abweichungen von der gemessenen Kurve, eine sichere Entscheidung zwischen den Theorien von Abraham, Lorentz und Bucherer ist vorläufig nicht möglich.

Chr. Füchtbauer[2] entw. aus seinen Versuchen die Ansicht, daß die Gschw. der Sekundärstrahlen aus der Energie des vom Primärstrahl getroffenen Atoms stammt; die Kanal- und Kathodenstrahlen sollen die Metallatome zerlegen in pos. Ion und neg. Elektron. Bei diesem Vorgang soll das Elektron mit einer durch die Eigenschaften des Atoms, nicht aber durch die ionisierende Strahlung bedingten Gschw. entweichen.

J. Laub[3] stellt fest, daß beim Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein erdabgeleitetes Metall neben dem Reflexionsvorgang, der auf einer Zurückwerfung der Strahlen beruht, noch eine sekundäre Emission von sehr langsamen Kathodenstrahlen stattfindet. Die geringe Gschw. der sekundären Elektronen ist bei allen Metallen von derselben Größenordnung. Die Versuche zeigen zwar, daß die Anzahl der sekundär emittierten Elektronen eine Funktion des Einfallswinkels und der Gschw. der Primärstrahlen ist, doch läßt sich diese Abhängigkeit wie auch die Abhängigkeit von der Natur des Reflektormateriales als eine nur scheinbare deuten. Jedes Elektron verursacht eine Emission derselben Anzahl von sekundären Elektronen. Die

1) Ann. Phys. **23**. 429.
2) Ib. **23**. 301.
3) Ann. Phys. (4) **23**. 285.

Digitized by Google

Energie der sekundären Kathodenstrahlen entstammt nicht der Energie der Primärstrahlen, sie muß vielmehr schon im Innern des Metallatoms in irgendwelcher Form vorhanden sein. Die Rolle der Primärstrahlen ist nur eine auslösende.

Auch P. D. Innes[1] kommt bei der Messung der Gschw. der von Pb, Ag, Zn, Pt und Au unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen emittierten Elektronen zu dem Resultat: Die maximale Gschw. ist für jedes Metall von der Intensität der Strahlen ganz unabhängig, wächst aber mit der Härte der Röhre. Sie nimmt ab mit abnehmendem Atomgewicht. Die Gschw. der Elektronen ist zu groß, um von der elektrischen Kraft der Röntgenstrahlen herrühren zu können.

Ebenso findet R. D. Kleemann[2] bei einer großen Reihe von chem. Elementen, daß die Sekundärstrahlung, die bei dem Auftreffen von γ-Strahlen entsteht, mit wachsendem Atomgewicht der Substanz stark anwächst. Die Elemente lassen sich nach ihrem Emissionsvermögen in Gruppen einteilen, die mit der periodischen Klassifikation übereinstimmen. Die versch. harten γ-Strahlen eines Radiumpräparates verhalten sich nicht gleichwertig in der Erzeugung von Sekundärstrahlen.

Für die Dauer der Kathodenstrahlenemission in Vakuumröhren findet P. Doglio[3] die Größenordnung 10^{-4} sec.

Versuche über den Zusammenhang zwischen Druck und Spannung bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen führen R. v. Hirsch[4] bei reinen Gasen zu dem Gesetz: $p^2 \cdot V = \text{const.}$, wo V das Entladungspotential und p der Gasdruck in der Röhre ist. Für versch. Gase scheint die Konst. einen Zusammenhang mit dem Mol-gewicht zu zeigen. Bei einem Gasgemisch ist $p^2 V$ nicht mehr konstant.

F. W. Aston[5] mißt die Länge des Kathodendunkelraumes bei Variation der Stromdichte und des Druckes in versch. Gasen und kann seine Resultate in die empirischen Formen fassen:

$$D = \frac{A}{P} + \frac{B}{\sqrt{c}}; \qquad V = F \cdot \frac{\sqrt{c}}{P} + E,$$

V = Entladungsspannung, P = Gasdruck, D = Länge des Dunkelraumes, c = Stromdichte. A, B, F, E = Konstt.

Der gleiche Vf.[6] berichtet über einen neuen Kathodendunkelraum in Helium und Wasserstoff, der innerhalb des Crookesschen unmittelbar an der Kathode auftritt.

---

1) Proc. R. Soc. (A) **79**. 442.
2) Phil Mag. (6) **14**. 618.
3) Atti. R. Acc. dei Linc. **26**. 868.
4) Physik. Z. **8**. 461.
5) Proc. R. Soc. (A) **79**. 80.
6) Ib. **80**. 45.

Digitized by Google

Arbeiten über pos. Strahlen liegen vor von Lilienfeld und von Gehrke und Reichenheim. J. E. Lilienfeld[1] kommt bei Fortsetzung früherer Arbeiten zu dem äußerst merkwürdigen Resultat, daß das e/m der pos. Strahlen $5 \cdot 10^7$ bis $8 \cdot 10^7$ ist, also noch größer als bei Kathodenstrahlen; das würde heißen, daß wir es hier mit pos. Elektronen zu tun haben. Das Resultat steht im Gegensatz zu einer Arbeit von J. J. Thomson[2], der für Kanalstrahlen $e/m = 10^4$ findet.

Gehrke und Reichenheim haben ihre Untersuchungen über Anodenstrahlen in drei weiteren Arbeiten[3] fortgesetzt. Die wesentlichen Resultate sind folgende:

1. Die Anodenstrahlen stehen, wie die Kathodenstrahlen, senkrecht zu der Fläche, von welcher sie ausgehen. 2. Die elektrische Ablenkung erfolgt in dem Sinne, daß der Strahl zur neg. Kondensatorplatte abgelenkt wird. 3. Die magnetische Ablenkung erfolgt in entgegengesetztem Sinne wie bei den Kathodenstrahlen, also im Sinne pos., von der Anode ausgesandter Teilchen. 4. Die Vff. weisen den Dopplereffekt an ihren Strahlen nach und berechnen daraus die Gschw. Aus der gleichzeitigen Messung des Anodenfalls finden sie dann für e/m einen mittleren Wert von $0{,}45 \cdot 10^3$ für Natriumstrahlen. Aus dem Verhältnis zu dem Werte von e/m für Wasserstoff ergibt sich der Wert 21, also nahezu das Atomgewicht des Natriums. Auf Grund weiterer Untersuchungen kommen die Vff. zu dem Schluß, daß die von Natrium, Lithium und Strontium erzeugten Anodenstrahlen aus geschleuderten Metallionen bestehen, und daß die Energie der Strahlen der Hauptsache nach von dem Anodenfall herrührt.

Zusammenfassende Arbeit: G. C. Schmidt, Die Kathodenstrahlen. 2. Aufl. (Die Wissenschaft, Heft 2, 127 S., geh. 3 Mk, geb. 3,60 Mk., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1907.)

Kanalstrahlen.

F. Paschen[4] beobachtet den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Die Beobachtungsresultate weichen zum Teil recht erheblich von denen Starks ab. So ist nach allen Photographien für jeden Versuch der Dopplerstreifen bei allen beobachteten Linien der Wasserstoffserie genau identisch verschoben, wenn man die Verschiebung durch $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ mißt. Nach Stark soll dies nur

1) Berl. Phys. Ber. **5**. 125. 2) Phil. Mag. **13**. 561.
3) Berl. Phys. Ber. **9** 76; **9** 200; **9**. 374. Physik. Z **8** 724.
4) Ann. Phys. **23** 247.

Digitized by Google

für die Stelle größter Verschiebung gelten, das Maximum der Schwärzung und die Stelle kleinster Verschiebung dagegen sollen für kleinere Wellenlängen stärker verschoben sein, als für größere Wellenlängen der Serie. Paschen hat mit der gleichen Anordnung auch Kanalstrahlen des Sauerstoffs untersucht.[1] In dem untersuchten und genau angegebenen Serienspektrum wies keine Linie auch nur eine Spur von Dopplereffekt auf, selbst dann nicht, als an eine 30 cm lange Röhre ein Potential von 25000 Volt angelegt war. Dagegen war bereits bei sehr niederer Spannung deutlich ein Dopplereffekt zu bemerken bei einer Reihe von Linien, welche allgemein dem „elementary line spectrum“ zugezählt werden. — Die Emission des Serienspektrums und der Dopplereffekt sind darnach nach Paschen zwei Erscheinungen, welche nicht miteinander verknüpft zu sein brauchen. Die Träger des Sauerstoffserienspektrums haben jedenfalls keine pos. Ladung.

J. Stark geht in einer Arbeit auf die Einwände Paschens ein[2] und hält unter Beziehung auf Versuchsergebnisse auch von anderer Seite den allgemeinen Schluß für die Existenz des Dopplereffektes bei den Serienlinien in den Kanalstrahlen auch bei Sauerstoff aufrecht. Paschen[3] bleibt auch daraufhin bei seiner Ansicht.

Auch K. Siegl[4] untersucht Kanalstrahlen von Sauerstoff und findet den Dopplereffekt an Triplets der ersten und zweiten Nebenserie in der Größe, wie er unter der Annahme zu erwarten ist, daß die Träger der ersten Nebenserie des Linienspektrums von Sauerstoff einwertige pos. Atomionen sind.

E. Dorn[5] veröffentlicht eine kurze vorläufige Mitteilung über die Beobachtung des Dopplereffektes an den Kanalstrahlen in Wasserstoff, Helium und Argon.

J. Kunz[6] zeigt, daß in einem evakuierten Rohre bei der Änderung der Entfernung zwischen einem Willemitschirm und dem Ursprungsort von Kanalstrahlen an einer ganz bestimmten Stelle die Phosphoreszenz auftrat bezw. verschwand.

C. C. Perry[7] mißt galvanometrisch den Gesamtstrom durch eine Entladungsröhre, sowie mittels einer in einem Faradayzylinder isolierten Elektrode, auf die die Kanalstrahlen auffallen, den von diesen getragenen Bruchteil. Dieser Bruchteil ist ein Maximum bei einem Druck, der größer ist als derjenige, bei dem die Kanalstrahlen die

1) Ann. Phys. **23**. 261.
2) Ib. (4) **23**. 798.
3) Ib. (4) **23**. 997.
4) Wien. Anz. **1907**. 81.
5) Physik Z. **8**. 589.
6) Phil. Mag. (6) **14**. 614.
7) Phys. Rev. **24**. 447.

Digitized by Google

stärkste Fluoreszenz erregen. Das galvanometrische Maximum tritt bald nach Beginn der Kathodenstrahlfluoreszenz auf, und zwar für versch. Gase bei versch. Drucken.

Die mechanischen Wirkungen der Kanalstrahlen zeigt A. A. Campbell Swinton[1] an Röhren, in denen Windrädchen durch die Kanalstrahlen in Rotation versetzt werden.

Eine Reihe von Arbeiten über pos. Strahlen liegen vor von J. J. Thomson. Vf.[2] bestimmt $\frac{e}{m}$ der Kanalstrahlenteilchen bei versch. Drucken und für versch. Gase durch Messung der elektrischen und magnetischen Ablenkung. Für nicht sehr tiefe Drucke, etwa $^1/_{50}$ mm Hg, finden sich in Luft zunächst pos. Strahlen von gleicher Gschw. aber verschiedenem $\frac{e}{m}$, dessen Maximalwert sich nahe als 10^4 ergibt. Weiter sind Strahlen neg. Ladung vorhanden und zwar mit einem maximalen $\frac{e}{m}$ etwas kleiner als 10^4. In Wasserstoff ergeben sich zwei Werte für $\frac{e}{m}$, nämlich $1{,}2 \cdot 10^4$ und $5 \cdot 10^3$, in Helium $1{,}2 \cdot 10^4$ und $2{,}9 \cdot 10^3$. Da das Atomgewicht des Heliums viermal größer ist als das von Wasserstoff, so zeigt es sich, daß man es hier mit Heliumatomen zu tun hat. In Argon waren die Erscheinungen ähnlich denen in Luft. Die Schwierigkeit, bei sehr tiefen Drucken noch Entladungen durch die Röhre zu bekommen, überwand der Vf. dadurch, daß er die Kathode mit der flüssigen Natrium-Kaliumlegierung bestrich. Als Werte werden gefunden für $\frac{e}{m}$ 10^4 und $5 \cdot 10^3$. Dieser letztere Wert fand sich für Helium bei den tiefsten Drucken nicht, wohl aber bei den zwischenliegenden Drucken. Zum Schluß gibt der Vf. eine Erklärung dafür, daß das $\frac{e}{m}$ der pos. Strahlen für sämtliche Gase dasselbe ist.

W. Wien[3] stellt daraufhin fest, daß er das Vorkommen von neg. geladenen Teilchen in einem Kanalstrahlenbündel bereits vor einigen Jahren beobachtet habe. Thomsons Hypothese, daß alle Gase in Entladungsröhren Wasserstoff abspalten sollten, hält Vf. für unwahrscheinlich, weil die Wasserstoffkanalstrahlen in anderen Gasen sehr schwach werden, wenn man die Gase sehr gut reinigt. Der weitere Schluß, daß die Träger der Kanalstrahlen in allen Gasen

1) Proc. Roy. Soc. **79**. 391.
2) Phil. Mag. **13**. 561.
3) Ib. (6) **14**. 212.

Digitized by Google

identisch seien, werde durch die Starksche Beobachtung des Dopplereffektes an den Spektrallinien versch. Elemente widerlegt. Thomson erwidert hierauf[1], daß er an seiner Annahme festhalte, daß bei niedrigen Drucken nur zwei Arten von Kanalstrahlen vorhanden seien, charakterisiert durch zwei Werte von $\frac{e}{m}$, deren einer immer der für Wasserstoff sei, auch wenn mit allen anwendbaren Mitteln Wasserstoff ferngehalten werde. Starks Beobachtungen des Dopplereffektes dürften deshalb nicht herangezogen werden, weil die vom Vf. beschriebene Erscheinung nur bei extrem niedrigen Drucken beobachtet werden könnte. In einer weiteren Arbeit[2] zeigt Thomson demgegenüber selber, daß sich die Ansicht nicht bestätigt, die pos. Strahlen seien von der Ggw. von Wasserstoff in der Entladungsröhre abhängig. Die Intensität der Strahlen in versch. Gasen steht in keinem Zusammenhange mit der vorhandenen Wasserstoffmenge. Weitere Versuche zeigen, daß die pos. Strahlen nicht nur hinter der Kathode sich bemerkbar machen, sondern im ganzen Entladungsrohr zerstreut vorkommen.

Ein zusammenfassendes Ref. über die versch. Arten. pos. Strahlen haben E. Gehrke und O. Reichenheim geschrieben.[3]

XII. Radioaktivität.

α-Strahlen.

Rutherford[4] ordnet seine früher gefundenen Resultate über Gschw. und Masse der α-Teilchen nach gemeinsamen Gesichtspunkten. Die bei den α-Teilchen vorkommende Maximalanfangsgschw. ist nur 1,44 mal größer als die Minimalanfangsgschw. Für die α-Teilchen aus der Thor- und Aktiniumfamilie ist die durchschnittliche Gschw. ungefähr gleich und größer als für die α-Teilchen der Radiumfamilie. Die gesamte freiwerdende Energie im Verlauf der aufeinanderfolgenden Umwandlungen ist bei einem Radiumatom kleiner als bei einem Thoratom, aber größer als bei einem Aktiniumatum. Die Wärmeentw. eines Radiumpräparates ist ein Maß für die Energie der α-

1) Phil. Mag. **14**. 295. 2) Ib. **14**. 353.

3) Vortrag a. d. 79. Naturf.-Vers. in Dresden. Berl. Ber. **9**. 380; Physik Z. **8**. 726.

4) Phil. Mag. (6) **13**. 110.

Digitized by Google

Teilchen. Sie ist unabhängig von der Konz. der radioaktiven Substanz. Das α-Teilchen hat besondere Wichtigkeit als Baustein der schwereren Atome.

Soddy[1] äußert im Anschluß an die Beobachtungen Rutherfords über die Ladung der α-Teilchen die Ansicht, daß die Teilchen bereits bei ihrer Entstehung einen Bruchteil dieser Ladung besitzen.

Soddys Behauptung, daß die α-Partikel anfangs auch ungeladen sein können, dürfte durch die Untersuchungen von Aschkinass[2] widerlegt sein, da dieser Autor die Möglichkeit einer pos. und einer neg. Selbstaufladung eines Poloniumpräparates zeigen konnte.

H. W. Bragg hat seine Arbeit über die Ionisation, die in versch. Gasen durch die α-Teilchen des Radiums verursacht wird, nochmals genauer durchgeführt und erweitert.[3] Er zeigt wieder, daß die Anzahl sämtlicher erzeugten Ionen von dem Gasdruck und auch von der Temp. unabhängig ist. Es muß hierbei beachtet werden, daß die Ionisierung durch Anwendung genügend hoher Spannungen gemessen wird; sonst tritt die Erscheinung der „anfänglichen Wiedervereinigung“ der Ionen ein. Die spezifische Ionisierung ergab sich für Stickstoff kleiner, für alle anderen untersuchten Gase größer als für Luft.

Weiterhin geht der Vf. der Frage nach, wie Absorption und Ionisation zusammenhängen. Die Ionisation in einem Molekül ist proportional der von ihm absorbierten Energie, d. h. seiner Bremswirkung (stopping power), umgekehrt proportional der Gschw. der α-Teilchen und proportional einer jedem Gase eigentümlichen Konstt. Da die ionisierende Wirkung umgekehrt proportional ist der Gschw., d. h. proportional der Zeit, während der sich das α-Teilchen im Molekül befindet, so scheint die Frage berechtigt, ob Absorption und Ionisation überhaupt in einem direkten Zusammenhang stehen, ob also die dem α-Teilchen entzogene Energie zur Erzeugung von Ionen aufgebraucht wird, oder ob die Ionisationsenergie von einer anderen Quelle herrührt und dem α-Teilchen bei seinem Durchgange durch das Molekül nur eine auslösende Rolle zukommt.

T. H. Laby[4] kommt bei Beobachtungen der von α-Strahlen des Urans in versch. Gasen erzeugten Gesamtionisation zu einer Bestätigung eines Teils der Braggschen Resultate.

---

1) Nat. **75**. 438.
2) Physik. Z. **8**. 773.
3) Phil. Mag (6) **13**. 501.
4) Proc. Roy. Soc. (A) **79**. 206; Le Radium **4**. 253.

Digitized by Google

H. W. Bragg[1] untersucht dann weiter den Einfluß der Gschw. des α-Teilchens, auf die Bremswirkung einer Substanz, durch welche es hindurchgeht. Es handelt sich darum, ob auf die Erniedrigung der Ionisierungskurve die Entfernung der bremsenden Metallblätter von der Strahlungsquelle Einfluß hat, ob also das Metallblättchen in seiner absorbierenden Wirkung an allen Stellen der Strahlenbahn einer Luftschicht von ein und derselben Dicke äqu. ist. Er findet bei Aluminium keine, bei Gold eine deutliche Abhängigkeit. Die Bremswirkung des Goldes nimmt mit abnehmender Gschw. der α-Teilchen ab. Wurde die Erniedrigung der Ionisationskurve durch zwei aufeinanderliegende Blätter versch-artiger Metalle bestimmt, so zeigte sich, wie aus dem Vorausgehenden zu erwarten, daß die Reihenfolge der beiden Metallblätter von Einfluß ist.

Zu demselben Resultat, daß sich also die absorbierende Wirkung zweier Metallbleche in ihrer Abhängigkeit von der Aufeinanderfolge der Metalle berechnen läßt, kommt E. Meyer[2]; man muß dann für jede einzelne Folie die Absorption in Abhängigkeit von der Entfernung Metallfolie-Strahlungsquelle kennen.

Lisa Meitner[3] findet, daß eine Streuung der α-Strahlen beim Durchgange durch Materie stattfindet, und zwar scheint die Streuung mit wachsendem Atomgewicht der durchstrahlten Materie zuzunehmen. H. W. Bragg[4] weist im Anschluß an diese Arbeit darauf hin, daß diese Streuung, die zuerst von Rutherford beschrieben sei, nicht zur Erklärung des Effektes herangezogen werden kann, daß die Absorption der α-Teilchen durch Schirme versch-artiger Metalle abhängig ist von der Reihenfolge dieser Metalle.

L. Bloch[5] findet als Ionisierungsbereich der α-Strahlen von Uran 3,5 cm.

Die Auslösung von Kathodenstrahlen beim Auftreffen von α-Strahlen des Poloniums auf eine Metallplatte zeigt M. Moulin.[6] Die Sekundärstrahlen sind von so geringer Gschw. ($v < 2 \cdot 10^8$ cm/sec), daß sie Gase nicht zu ionisieren vermögen.

A. van den Broek[7] kommt auf Grund eines Versuchs, das α-Teilchen in das periodische System der Elemente einzuordnen, zu dem Schluß: Die Elemente sind nur sekundäre Abänderungen von α-Teilchenkonglomerationen oder Alphaden.

Einen zusammenfassenden Bericht über α-Strahlen hat P. Ewers[8] geliefert.

1) Phil. Mag. (6) **13**. 507. 2) Physik. Z. **8**. 425. 3) Ib. **8**. 489.
4) Physik Z. **8**. 886. 5) Radium **4**. 133. 6) Soc. franç. d. Phys. Nr. 266, 3.
7) Ann. d. Phys. **23**. 199. 8) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **4**. 78.

Digitized by Google

β-Strahlen.

P. Dobler[1] versucht die Abhängigkeit festzustellen, die zwischen der Gschw. der β-Strahlen, der Dicke einer den Primärstrahlen zur Erzeugung von Sekundärstrahlen in den Weg gebrachten Platinschicht und der Intensität der Strahlung hinter diesem Schirm besteht. Nimmt man an, daß die β-Strahlen nach einem Gesetz von der Form $e^{-d\alpha}$ absorbiert werden, wo d die Dicke der absorbierenden Schicht und α den Absorptionskoeff. darstellt, so gilt nach Paschen für die sekundäre Strahlung bei dünnen Platinschichten

$$\frac{\alpha \cdot A_+}{\alpha - \beta}(e^{-d\beta} - e^{-d\alpha}),$$

wo β der Absorptionskoeff. der entstehenden Sekundärstrahlung ist. Für kleines α im Vergleich mit β gibt die Paschensche Formel die Doblerschen Resultate in erster Annäherung wieder; doch reichen für eine genaue Bestimmung von α, β und A die vorhandenen Beobachtungen nicht aus.

H. W. Schmidt[2] bestimmt den Absorptionskoeff. für die β-Strahlen des RaE bei geringen Filterdicken zu 40,0 cm^{-1}, die Gschw. zu $2{,}49 \cdot 10^{10}$ cm · sec^{-1}. Ausgehend von der Annahme, daß β-Strahlen beim Durchgang durch Materie keinen Gschw-verlust erleiden, hat der gleiche Vf. früher eine Theorie der Absorption von β-Strahlen gegeben. Er zeigt nun,[3] daß die gleichen Gesetzmäßigkeiten auch bei den β-Strahlen des Aktiniums gelten; nämlich Beziehungen zwischen dem wahren Absorptionskoeff. bezw. Reflexionskoeff. einerseits, der Dichte und dem Atomgewicht der absorbierenden Materie andererseits.

Auch J. A. Mc Clelland und F. E. Hackett[4] versuchen eine theoretische Entw., wie sich aus der von einer Metallplatte hindurchgelassenen Strahlungsenergie und aus der Menge der entstehenden Sekundärstrahlen der wahre Absorptionskoeff. berechnen läßt. Eine Messung der gesamten durch eine Platte hindurchgehenden Strahlung unter Berücksichtigung der von der Rückseite der Platte nach allen Richtungen hin austretenden Strahlen scheint auf einen Zusammenhang der für die versch. Metalle gefundenen Konstt. mit dem periodischen System der Elemente hinzuweisen.

Eine β-Strahlung des Kaliums will N. R. Campbell[5] nachgewiesen haben, die Gschw. der Strahlen soll etwas geringer sein

1) Ann. d. Phys. **22**. 223.
2) Physik. Z. **8**. 737.
3) Ib. **8**. 361.
4) Dubl. Trans. (2) **9**. 37.
5) Cambridge Proc. **14**. 211.

Digitized by Google

als die der Uranstrahlen. Die beobachtete Wirkung der Kaliumstrahlen ist nur etwa 6 % der natürlichen Ionisation.

R. D. Kleemann[1] zeigt, daß nicht nur für α-Strahlen, sondern auch für β- und γ-Strahlen sich die Ionisation in einem beliebigen Gas aus den Atomionisationen der spezifischen Ionisation der das betreffende Gas bildenden Elemente berechnen läßt. Die Atomionisation scheint für ein bestimmtes Atom bei allen drei Strahlenarten eine periodische Funktion des Atomgewichtes zu sein.

H. W. Bragg[2] hat sich auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials folgende Ansichten über die elektrischen Strahlungen gebildet:

„Eine Ionisation durch Kathoden-, Röntgen-, α-, β- und γ-Strahlen geht so vor sich, daß langsam bewegte Elektronen von den Atomen des Gases oder den Gefäßwänden losgeschleudert werden. Die Gschw. dieser Teilchen (δ-Strahlen) scheint unabhängig von der Art und Weise dieser Entstehung zu sein. Es mag deshalb nicht unmöglich sein, daß den versch. Strahlenarten bei der Erzeugung von Ionen nur eine auslösende Wirkung zukommt.

Die Absorption der α-Strahlen durch Materie kommt dadurch zustande, daß die Teilchen beim Durchgang durch ein Atom jedesmal einen bestimmten Gschw-verlust erleiden. Bei den β-Strahlen ist das experimentell gefundene Exponentialgesetz für die Absorption durch Materie äußerst schwierig zu erklären. Die Absorption der γ- und X-Strahlen scheint nach einem reinen Exponentialgesetz vor sich zu gehen. Die δ-Strahlen werden unmittelbar nach ihrer Entstehung von den Molekülen absorbiert."

Weiter macht Bragg den Versuch, mögliche hypothetische Strahlen aus neutralen Teilen mit X- und γ-Strahlen zu identifizieren. Er glaubt, daß sich aus dieser Annahme manche Eigenschaften der X- und γ-Strahlen besser erklären lassen als durch die Ätherimpulstheorie.

Gegen diese Auffassung Braggs, daß Röntgenstrahlen aus neutralen Teilchen bestehen, wendet sich Ch. G. Barkla.[3] Er findet durch Berechnung, daß die experimentellen Ergebnisse sich besser mit den theoretischen Überlegungen in Übereinstimmung bringen lassen, wenn man an der Ätherimpulstheorie festhält.

---

1) Proc. Roy. Soc. (A) **79**. 220; Radium **4**. 268.
2) Phil. Mag. (6) **14**. 429.
3) Nat. **76**. 661.

Digitized by Google

γ-Strahlen.

A. S. Eve[1] benutzt die γ-Strahlung zur Bestimmung, daß Radium $6{,}9 \cdot 10^6$ mal aktiver ist als Thorium, wenn sich beide Substanzen im radioaktiven Gleichgewicht befinden. Weiter zeigt Eve durch γ-Strahlung, daß in Thorianit die Menge Radiothor pro Gramm Thor größer ist als in Thornitrat. Dies Resultat steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Boltwoods nach der α-Strahlmethode und Dadourians nach der Emanationsmethode.

E. Schuster und A. S. Eve und F. D. Adams[2] zeigen, daß durch Drucke von ca. 2000 Atmm. die γ-Strahlung eines Radiumpräparates nicht merklich beeinflußt wurde.

Wirkungen der Becquerelstrahlen.

W. Ramsay[3] beschreibt Versuche, die beweisen, daß die Emanation während ihrer Veränderungen Wärme entw. und daß der in Freiheit gesetzte Betrag von Tag zu Tag abnimmt. Auf die Frage, woher der Überschuß von Wasserstoff bei der Zers. von Wasser durch Radiumbromid komme, findet Ramsay keine befriedigende Antwort. Auch bei der Zers. des Wassers durch die Emanation entsteht ein Überschuß an Wasserstoff. Die Wirkung der Emanation auf eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff ist ein umkehrbarer Vorgang, bei welchem die Gschw. der Wasserzers. größer ist als die der Rückbildung aus den resultierenden Gasen. Bei der Einwirkung der Emanation auf Wasser zeigt sich, daß die Zunahme der entstehenden Gasmenge rascher vor sich geht als die Abnahme der Aktivität der Emanation. Während die Halbwertszeit der Emanation 3,8 Tage ist, beträgt die entsprechende Konst. für die Entw. des Gases 2,53 Tage.

In einer weiteren Arbeit[4] gibt Ramsay an, daß beim Kontakt von Radiumemanation mit Wasser als inaktives Gas Neon entsteht; nur eine Spur Helium konnte nachgewiesen werden. Nimmt man eine gesättigte Lsg. von Kupfersulfat an Stelle des Wassers, so wird kein Helium, sondern Argon erzeugt. Nach Fällung des Kupfers aus der Lsg. konnten im Rückstand Natrium, Calcium und Lithium spektralanalytisch nachgewiesen werden.

A. Th. Cameron und W. Ramsay[5] geben dann eine ausführliche Beschreibung der Versuche zu der eben besprochenen vorläu-

1) Physik. Z. **8**. 188. 2) Nat. **76**. 269.
3) J. Chem. Soc. **91**. 931; Le Radium **4**. 388.
4) Nat. **76**. 268; Chem. News. **96**. 95; Physik. Z. **8**. 521.
5) J. chem. Soc. **91** u. **92**. 1593; Le Radium **4** Nr. 11; Chem. News **96**. 243; N. Cim. **14**. 520.

Digitized by Google

figen Mitteilung. Die Vff. machen auch einen Versuch zur theoretischen Deutung ihrer Experimente. Doch halten sie bis zur Aufstellung einer eigentlichen Theorie eine gründliche weitere Durcharbeitung des neu erschlossenen Gebietes für erforderlich.

Bei destilliertem, sorgfältig gereinigtem Wasser, das eine Leitf. von der Größenordnung des Kohlrauschschen Wassers hat, konnte von U. Grassi[1] kein Einfluß der Radiumemanation auf die Leitf. festgestellt werden.

In Glas eingeschlossene Radiumpräparate wirken nach W. P. Jorissen und W. E. Ringer[2] auf Chlorknallgas, jedoch nicht auf gewöhnliches Knallgas; auf letzteres auch nicht bei direkter Berührung des Präparates mit dem Gase. Auch getrocknetes Knallgas reagiert nicht. Durch Radiumstrahlen läßt sich Jod aus Lsgg. von Jodoform in Chloroform in Freiheit setzen.

Belegt man Platten und Dünnschliffe von Cordierit mit mikroskopischen Körnchen von Radiumbromid, so zeigen sich nach Mügge[3] bereits nach fünf Tagen konzentrisch zum Umriß der Körnchen Spuren pleochroitischer Höfe, deren Intensität nach ca. fünf Wochen kaum geringer war als die der natürlichen. Diese Beobachtung wird von J. Joly[4] bestätigt.

E. St. Mackenzie zeigt[5], daß in der von Radiumstrahlen getroffenen Luft Sekundärstrahlen entstehen; von den β-Strahlen des Radiums wird eine weiche, von den γ-Strahlen eine harte Sekundärstrahlung ausgelöst. Intensiver wird die Sekundärstrahlung, wenn die Strahlen auf eine Bleiplatte fallen; auch haben die hier von den β-Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen eine größere Durchdringungsfähigkeit als die in Luft erzeugten. Weiter lösen die β-Strahlen in Blei außerdem eine harte, die γ-Strahlen eine weiche Sekundärstrahlung von geringer Intensität aus.

Nach Versuchen von Mme. Curie[6] ist anzunehmen, daß der aktive Niederschlag des Radiums eine Nebelbildung hervorrufen kann durch Kondensation des Wasserdampfes auf sich.

Wärmeentwicklung von Ra.

Einen Bericht hierüber haben geliefert J. Elster und H. Geitel, Wissensch. Beilage zum Jahresbericht des Herzogl. Gymnasiums zu Wolfenbüttel.

---

1) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **16**. 179.
2) Arch. Neerl. (II.) **12**. 157.
3) Centr. f. Min. 1907, S. 397.
4) Nat. **76**. 589.
5) Phil. Mag. (6) **14**. 176.
6) C. r. **145**. 1145.

Digitized by Google

Spezielle radioaktive Körper. Trennungsmethoden.

Eine Frage, die im Jahre 1907 besonders eifrig zur Diskussion stand und bis zu einem gewissen Grade auch gelöst ist, ist die Frage nach dem Ursprung des Radiums, nach seiner Muttersubstanz. Zunächst zeigt Rutherford[1] die Möglichkeit der Entstehung von Radium aus Aktinium. Er konnte in einer Aktiniumlsg., die durch chem. Methoden möglichst von Radium befreit war, im Verlauf von fünf Wochen eine Zunahme des Gehaltes an Radiumemanation feststellen. Rutherford glaubt, daß die Muttersubstanz des Radiums mit dem Aktinium zusammen aus der Pechblende abgetrennt wird; doch hält er noch weitere Experimente für nötig, bevor mit völliger Sicherheit behauptet werden kann, daß Radium ein direkter Abkömmling des Aktiniums ist.

Diese Erklärung stützt Rutherford[2] dann durch weitere Versuche: Es konnte in einem Aktiniumpräparat, das Radioaktinium im Überschuß enthielt, kein Zusammenhang zwischen dem Anwachsen der Radiumaktivität und der zeitlichen Veränderung der Aktiniumaktivität gefunden werden. Außerdem konnte ein Aktiniumpräparat hergestellt werden, aus dem sich keine nachweisbare Menge Radium entw. Rutherford zieht daraus „den sicheren Schluß", daß in den gewöhnlichen Aktiniumpräparaten des Handels eine neue Substanz vorkommt, die sich langsam in Radium umwandelt. Diese unmittelbare Muttersubstanz des Radiums ist chem. durchaus versch. vom Aktinium, Radium und deren bekannten Zerfallsprodukten und kann von diesen völlig getrennt werden.

In zwei an die Nature gerichteten Briefen[3] berichtet dann B. B. Boltwood von der Entdeckung eines bisher unbekannten Radioelementes, das in seinen chem. Eigenschaften viel Ähnlichkeit mit Thorium zeigt und von diesem nicht völlig getrennt werden kann. Die Substanz hat α-Strahlen mit einem Ionisierungsbereich in Luft von etwas weniger als 3 cm und leicht absorbierbare β-Strahlen. In den Lsgg. konnte ein Anwachsen des Radiumsgehaltes konstatiert werden; wir haben daher hier höchstwahrscheinlich das schon lange gesuchte Zwischenprodukt zwischen Uran und Radium vor uns. Boltwood schlägt für das neue Element den Namen Ionium vor. N. R. Campbell[4] hält den Namen „Uranium A" für eine bessere Bezeichnung, Rutherford[5] hat an den Namen „Paradium" oder

1) Nat. **75**. 270.
2) Ib. **76**. 126.
3) Ib. **76**. 544 u. 588; Le Radium **4**. 357.
4) Nat. **76**. 638.
5) Ib. **76**. 661.

Digitized by Google

„Proradium“ gedacht. In der gleichen Mitteilung gibt Rutherford auch an zur Ergänzung früherer Versuche, daß es im Verlauf von 240 Tagen nicht möglich war, in einer von der wahrscheinlichen Muttersubstanz des Radiums befreiten Aktiniumlsg. ein Wachsen des Radiumgehaltes festzustellen. Der gleiche Vf. faßt dann in einer größeren Arbeit[1] die Resultate folgendermaßen zusammen:

1. Während der Beobachtungszeit von 305 Tagen wurde Radium in konstanter Menge in Aktiniumpräparaten erzeugt.

2. Durch geeignete chem. Behandlung können Aktiniumpräparate erhalten werden, die ein äußerst langsames Anwachsen des Radiumgehaltes zeigen.

3. Der aktive Niederschlag des Aktiniums wandelt sich nicht direkt in Radium um.

4. Diese Resultate deuten darauf hin, daß in den gewöhnlichen Aktiniumpräparaten eine neue Substanz vorkommt, die sich langsam in Radium umwandelt. Diese direkte Muttersubstanz des Radiums kann chem. von Aktinium und Radium getrennt werden.

5. Die Beobachtungen konnten noch nicht über eine genügend lange Zeit ausgedehnt werden, um die Frage zu entscheiden, ob die direkte Muttersubstanz des Radiums in genetischem Zusammenhang mit Aktinium steht oder nicht.

Angeregt durch diese Entdeckungen Boltwoods und Rutherfords bestätigt dann O. Hahn[2] die Existenz einer Muttersubstanz des Radiums, welche in chem. Beziehung dem Thorium näher steht und teilt weiter[3] Erfahrungen mit über den Radiumgehalt „reiner“ Thorpräparate. Die Präparate der Firma Dr. O. Knöpfler in Berlin enthielten um so mehr Radium, je älter sie waren; das älteste Salz aus dem Jahre 1898 war das stärkste. Völlig neu hergestelltes Thoriumsalz besaß einen Radiumgehalt, der kaum $^1/_{100}$ des Gehalts der neun Jahre alten Proben war; er wies aber im Verlauf mehrerer Monate eine beträchtliche Zunahme auf. Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß bei der technischen Gewinnung des Thoriums mit diesem eine andere Substanz abgeschieden wird, die ihrerseits zu Radium zerfällt, also die lange gesuchte Muttersubstanz des Radiums ist.

Weitere Beziehungen zwischen Uran und Radium sind gegeben in den Arbeiten von H. N. McCoy und H. W. Roß[4] und J. Soddy und Th. D. Mackenzie.[5]

---

1) Phil. Mag. (6) **14**. 733. 2) Nat. **71**. 30.
3) Berl. Ber. **40**. 4415; Chem. N. **96**. 272.
4) Phys. Rev. **24**, 124; J. Am. Chem. Soc. **29**. 1698.
5) Phil. Mag. (6), **14**. 272.

Digitized by Google

Untersuchungen über das Uran und seine direkten Nachkommen führten zu folgenden Resultaten:

Levin[1] findet, daß die Aktivität des Urannitrats manchmal in ziemlich unregelmäßiger Weise mit der Zeit abnimmt und weist nach, daß diese Erscheinung auf einer Wasseraufnahme des Urannitrats und einer dadurch gesteigerten Absorptionsfähigkeit für α- und β-Strahlen beruht.

Für Uran X stellt Levin fest, daß die ausgesandten leichter absorbierbaren Strahlen keine α-Strahlen, sondern die sekundären β-Strahlen sind, die von den primären β- und γ-Strahlen des Uran X innerhalb der aktiven Schicht hervorgerufen werden. Demgegenüber zeigt V. F. Heß[2], daß Uran X doch außer β- und γ-Strahlen auch α-Strahlen aussendet, die viel weniger durchdringend sind als die des reinen Urans. Ihr Ionisierungsbereich in Luft berechnet sich zu 1,07 cm. Levin konnte mit seiner Anordnung α-Strahlen mit einem Ionisierungsbereich von ca. 1 cm nicht mehr feststellen. Die α-Aktivität des Uran X klingt nach derselben Periode ab wie die β- und γ-Aktivität, nämlich mit einer Halbwertszeit von 20,7 Tagen. Levin[3] bleibt jedoch nach weiteren Untersuchungen der Absorbierbarkeit der Strahlen bei seiner Annahme, daß von Uran X keine α-Strahlen ausgesandt werden.

Für Glieder der Radiumfamilie sind folgende neue Tatsachen gefunden: Für Radiumemanation gilt nach A. Th. Cameron und Sir W. Ramsay[4] das Boylesche Gesetz. — Für die mittlere Lebensdauer müßte nach den Vff. 236 statt 1100 Jahre genommen werden. — Die Umwandlung frischer Emanation ist mit einer Verminderung des Vol. auf die Hälfte verbunden; versch. Gründe sprechen dafür, daß wir es hier mit einer Polymerisation von Em_1 in Em_2 zu tun haben. Diese Umwandlung ist, wie aus Zeitmessungen hervorgeht, eine unimol. Rk.

Die Halbwertszeit der Radiumemanation bestimmt G. Rümelin[5] zu 3,75 Tagen, die des Radiums D bestimmen St. Meyer und E. v. Schweidler[6] aus dem Vergleich der auf Radium C und auf Radium F entfallenden Beträge der α-Aktivität zu 11,9 Jahren.

H. Greinacher und M. Kernbaum[7] hatten gehofft, durch spektralanalytische Versuche den Nachweis für die Entstehung von

1) Physik. Z. **8**. 129. 2) Wien. Ber. **116**. IIa, 109. 3) Physik. Z. **8**. 585.
4) Proc. Chem. Soc. **23**. 178; J. Chem. Soc. **91/92**. 1266; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **4**. 253; Le Radium **4**. 394.
5) Phil. Mag. (6) **14**. 550; Physik. Z. **8**. 803.
6) Wien. Ber. **116**. IIa, 701; Physik. Z. **8**. 453. 7) Physik. Z. **8**. 335.

Digitized by Google

Helium aus einem starken Poloniumpräparat erbringen zu können. Doch hatten die Versuche ein neg. Resultat. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob Helium wirklich kein Zerfallsprodukt des Poloniums ist oder ob die etwa entstandene Gasmenge zu gering war, um sicher nachgewiesen zu werden.

V. F. Heß[1] analysiert die Strahlung des Radiobleis. Er gewinnt aus Radiobleichloridlsg. Präparate, die in den ersten Stunden ein Anwachsen der Aktivität, später ein rascheres Abklingen und nach ca. 2 bis 3 Wochen das Abklingen von RaF zeigten. Der spätere raschere Abfall wird erklärt aus einer wenig durchdringenden Strahlung, die von RaE ausgesandt wird. Weiter bestätigt dann Heß die Anschauung von Meyer und v. Schweidler, daß RaE aus zwei sukzessiven Produkten besteht.

E. Riecke[2] zeigt durch Rechnung die Zulässigkeit der Vorstellung, daß die beim Zerfall des Radiumatoms freiwerdende Energie vorher in der Form von potentieller Energie im Atome aufgehäuft gewesen sei.

Auch in der Thoriumfamilie ist ein neues Zwischenprodukt entdeckt worden und zwar von O. Hahn[3]. „Mesothorium" steht zwischen Thor und Radiothor und hat eine Halbwertszeit von ungefähr 7 Jahren. Für Radiothor bestimmt G. A. Blanc[4] die Halbwertszeit zu 737 Tagen. Die Auffindung des Mesothoriums wird bestätigt von H. N. Mc Coy und W. H. Roß[5] und weiter von B. B. Boltwood[6]. Die beiden erstgenannten Vff. bestätigen auch das Resultat, daß die Aktivität von Thoriummineralien ihrem Gehalte an Thorium proportional ist, wenn die auf den Urangehalt zu rechnende Aktivität in Abzug gebracht ist. Für die Periode des Mesothoriums wird 5,5 Jahre gefunden. Boltwood benutzt zur Trennung des Mesothoriums vom Thorium die Ammoniakfällung.

In der Aktiniumfamilie berichtet F. Giesel[7] über eine neue Emanation von außergewöhnlich langer Lebensdauer. Sie scheint sich beim Zerfall der Aktiniumemanation und zwar in geringfügiger Menge zu bilden. Weiter hatte Giesel vor zwei Jahren 0,5 g eines relativ starken Emaniumpräparates in eine Geißlerröhre eingeschlossen. Es ist ihm in letzter Zeit gelungen, nach dem Erhitzen der Substanz im Spektrum des Gasraumes die D_3-Linie des Heliums zu identifizieren.

---

1) Wien. Ber. **116**. 1289.
2) Gött. Nachr. **1907**. 163.
3) Chem. Ber. **40**. 1462; Physik. Z. **8**. 277.
4) Rend. R. Acc. dei Linc (5) **16**. 291; Physik. Z. **8**. 321.
5) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1709.
6) Physik. Z. **8**. 556.
7) Berl. Ber. **40**. 3011.

Digitized by Google

A. Debierne[1] bestimmt nach der von Rutherford angegebenen Methode den Diffusionskoeff. der Aktiniumemanation in Luft und daraus das Atomgewicht der Emanation zu 70, ein Wert, der viel kleiner ist als der aus der Zerfallstheorie theoretisch abgeleitete.

Auch eine Neubestimmung der Zerfallskonstt. von Aktinium A ist vorgenommen worden von V. F. Heß[2] und hat 36,07 Minuten ergeben.

Zusammenfassende Arbeiten:

St. Meyer und E. v. Schweidler, Bericht über die Endglieder der Radiumzerfallsreihe (Radioblei), Jahrb. d. Radioakt. und Elektron **3**. 381 bis 397, 1907.

Nachtrag zu diesem Bericht: Jahrb. der Radioakt. u. Elektron. **4**. 112 bis 114, 1907.

H. W. Schmidt, Bericht über die Anfangsglieder der Radiumzerfallsreihe (Radium, Emanation, Radium A, B und C), Jahrb. der Radioakt. u. Elektron. **4**. 195 bis 218, 1907.

Allgemeines über Radioaktivität.

H. L. Bronson[3] kann bei Tempp. von der der flüssigen Luft an bis zu 1500° eine Änderung der Aktivität des Radiums und seiner Zerfallsprodukte nicht konstatieren.

W. Makower und S. Ruß[4] können auch durch Erhitzen auf 1100° die Halbwertszeit der Radiumemanation nicht ändern. Dagegen wurde, im Gegensatz zu Bronson, kurze Zeit nach der Erhitzung die Aktivität um ca. 6 % kleiner gefunden; eine Untersuchung der Abklingungskurven ergab, daß beim Erhitzen die Zerfallskonst. von Radium B oder Radium C eine Änderung erleidet.

Eine Einwirkung der Temp. konstatiert L. Kolowrat[5] und zwar für die Abgabe der Emanation von Radiumbariumchlorid. Es zeigt sich, daß die Emanationsabgabe von 0 bis 400° sehr gering ist, daß sie bis zu ca. 800° mit wachsender Temp. rasch ansteigt, dann bis zu 900° wieder abfällt, bei noch höherer Temp. wieder ansteigt und bei 1000°, dem Schmelzpunkt des benutzten Salzes, ihren möglichen Maximalwert erreicht.

Zu Folgerungen, die zum Teil im direkten Widerspruch stehen mit den experimentellen Ergebnissen, kommt Lord Kelvin[6] bei einem Versuch zur Erklärung der Radioaktivität des Radiums. Die

1) Le Radium **4**. 213. 2) Wien. Ber. **116**. (IIa) 1.
3) Proc. Roy. Soc. **78**. 494; Chem. N. **95**. 39.
4) Le Radium **4**. 235; Proc. R. Soc. (A) **79**. 158.
5) Ib. **4**. 317; C. r. **145**. 425. 6) Phil. Mag. (6) **13**. 313.

Digitized by Google

Wärmeentw. soll zum größten Teil von den β-Strahlen und nur zum kleinsten Teil von den α-Strahlen herrühren. Außerdem soll die Entstehung der α-Strahlen in direktem Zusammenhang mit der Aussendung eines „Elektrions“ d. h. eines β-Teilchens stehen.

Mit dem Vorkommen von radioaktiven Substanzen beschäftigt sich eine größere Reihe von Arbeiten.

J. Joly[1] hält Radium nicht für einen primären Bestandteil der Gesteinsarten; denn durch die von den Flüssen fortgeführten Gesteinsmengen würde im Laufe der Zeit mehr Uran bezw. Radium ins Meer hinein gebracht werden, als tatsächlich darin vorhanden ist. Eine wahrscheinliche Quelle des in den Gesteinen enthaltenen Radiums soll die Sonne sein. Von ihr sollen kleine Teilchen in den Raum hineingeschleudert werden, die in die Erdatmosphäre gelangen und durch Regen und zirkulierendes Wasser in die Gesteinsrinde hineinkommen.

W. J. Sollas[2] führt demgegenüber an, daß sich damit die Tatsache nicht erklären läßt, daß in einigen Eruptivgesteinen die größte Menge des überhaupt vorhandenen Radiums im Zirkon zu finden ist. Zirkon ist für Wasser völlig undurchlässig. Dazu bemerkt J. Joly[3], daß in den eigentlichen radioaktiven Gesteinen Radium primär vorhanden sein kann. Weiter stellt J. Joly[4] in den Sedimentärgesteinen des Simplontunnels und in zwei Proben Ozeanschlamm viel mehr Radium fest als Strutt durchschnittlich in Eruptivgesteinen gefunden hat.

In der Atmosphäre findet G. A. Blanc in Rom[5], daß 50 bis 70 % der induzierten Ativität, die sich auf neg. geladenen Drähten ansammelt, herrührt von Radiothor. Vf. zeigt weiter, daß das Thorium und seine Zerfallsprodukte vielleicht eine wichtige Rolle spielen bei der Ionisation der Atmosphäre.

K. W. F. Kohlrausch[6] führt mit einer Aspirationsmethode Messungen der Radiuminduktion der atmosphärischen Luft durch und findet Werte, die 20 bis 300 mal kleiner sind, als bisher nach indirekten Bestimmungen angenommen wurde. A. S. Eve[7] absorbiert die Emanation der Atmosphäre durch Kokosnußholzkohle. Als Resultat ist die Menge Radium angegeben, die erforderlich ist, um die Emanationsmenge im Kubikmeter konstant zu erhalten. Der wahrscheinlichste Mittelwert ist $80 \cdot 10^{-12}$ g.

---

1) Nat. **75**. 294.
2) Ib. **75**. 319.
3) Ib. **75**. 341.
4) Ib. **76**. 9.
5) Phil. Mag. (6) **13**. 378; N. Cim. (5) **14**. 199.
6) Wien. Ber. **115**. 1263.
7) Phil. Mag. (6) **14**. 724.

Digitized by Google

Auf dem offenen Meer bestimmt C. Runge[1] die Radioaktivität eines im englischen Kanal exponierten Drahtes und findet die Wirkung des Radiums und eines anderen radioaktiven Körpers, der jedoch nicht angegeben wird. An der spanischen Küste wurde Radium allein gefunden.

Auf der Zugspitze stellt J. Jaufmann[2] auf exponierten Drähten den aktiven Niederschlag des Radiums fest. Thorium- oder Aktiniumemanation ließen sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

H. W. Schmidt[3] zeigt, daß Handstücke aus den Gruben von St. Joachimsthal bei anderthalbtägiger Exposition schöne photographische Abbildungen der in ihnen enthaltenen Pecherzbänder geben. Die Luft in den Gruben ist 100 bis 400 mal so aktiv als gewöhnliche, der Emanationsgehalt des Grubenwassers etwa 100 mal so groß als von verhältnismäßig stark aktiven Quellen Mitteldeutschlands.

Eine große Zahl von Mineralquellen, Süßwasserquellen und ihren Sedimenten sind auf Radioaktivität untersucht worden von C. Engler und H. Sieveking[4], A. Schmidt[5]; weiter auch vulkanische Produkte von O. Scarpa[6], F. Zambonini[7], P. Rossi[8]; die Radioaktivität einiger Felsen und Erden untersucht J. Accolla.[9] A. S. Eve und D. Mc Intosh[10] finden für den Radiumgehalt von Gesteinen in der Nähe von Montreal einen Durchschnittswert, der mit dem von Strutt gefundenen fast übereinstimmt.

J. Strutt[11] bringt die Ggw. von Helium in Mineralien in Beziehung zum Gehalt an Thorium.

Die Frage nach der Aktivität des Bleies und einiger anderer Elemente ist auch wieder verschiedentlich behandelt worden. J. Elster und H. Geitel[12] stellen fest, daß der äußerst schwach aktive, aus gewöhnlichem Blei abgeschiedene Stoff eine Halbwertszeit von ungefähr 100 Tagen und einen Ionisierungsbereich von ca. 4 cm hat. Diese Konstt. lassen sich noch am besten mit denen vom Radium F vergleichen. Die Frage, ob im gewöhnlichen Blei Polonium vorkommt oder ob dem Blei eine eigene Radioaktivität zukommt, bleibt unentschieden. In einer späteren Arbeit teilt dann H. Geitel[13] mit, daß es ihm in Gemeinschaft mit J. Elster gelungen ist nachzuweisen,

1) Gött. Nachr. **1907**. 211.
2) Met. Z. **24**. 337.
3) Physik. Z. **8**. 1.
4) Z. anorg. Chem. **53**. 1.
5) Physik. Z. **8**. 107.
6) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **16**. 44.
7) Ib. (5) **16**. 975.
8) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **16**. 630.
9) N. Cim. (5) **13**. 444.
10) Phil. Mag. (6) **14**. 231.
11) Proc. R. Soc. **80**. 56.
12) Physik. Z. **8**. 273.
13) Physik. Z. **8**. 776.

Digitized by Google

daß RaF der wirksame radioaktive Bestandteil des Bleies ist. Ein aus gewöhnlichem Blei abgeschiedenes aktives Produkt soll mit RaF hinsichtlich der Periode, des Ionisierungsbereiches und des chem. Verhaltens übereinstimmen. Die Aktivität des Bleies rührt wahrscheinlich primär von einem Gehalt an RaD her.

J. C. Mc Lennan[1] schließt aus seinen Versuchen, daß die beobachtete Radioaktivität des Bleies durch beigemengtes Radium F bedingt würde.

K. A. Hofmann und W. Wölfl[2] versuchen Radium D von Blei zu befreien und zwar durch Destillation des Radiobleichlorids und auch durch Elektrolyse und Nitrat- und Acetatlsg. Eine völlige Befreiung des RaD von inaktivem Blei gelang nicht.

N. R. Campbell und A. Wood[3] stellen fest, daß die Kaliumsalze eine viel größere Aktivität besitzen als irgendeine andere Substanz mit Ausnahme der eigentlichen Radioelemente. Die Aktivität ist 1000 mal kleiner als die β-Strahlaktivität von Uran und wird nicht durch irgendwelche fremde Beimengungen verursacht. Das Durchdringungsvermögen der ausgesandten inhomogenen Strahlen ist geringer als das der β-Strahlen von Uran. Auch Rubidium ist aktiv, doch in viel geringerem Maße als Kalium. Die Aktivität von Cäsium, Natrium, Lithium ist zu klein, um gemessen zu werden.

Zusammenfassende Arbeiten:

E. Rutherford, Die Radioaktivität. Unter Mitwirkung des Vf. ergänzte deutsche Ausgabe von E. Aschkinass. VIII u. 597 S. 16 Mk., geb. 18,50 Mk. Berlin, J. Springer.

P. Gruner, Allgemeine Übersicht über die Theorie des radioaktiven Zerfalls der Materie. Arch. de Genève (4) **23**. 5 bis 25.

H. Greinacher, Radium (Radioaktivität, Ionen, Elektronen). 60 S. 1 Mk. Leipzig, Veit u. Comp.

G. A. Blanc, Gegenwärtige Probleme der Radioaktivität. N. Cim. (5) **14**. 305; Le Radium **4**. 430.

E. Rutherford, Radioaktive Umwandlungen. Aus dem Englischen übersetzt von M. Levin. (Sammlung Wissenschaft.) Heft 21, 285 S. 8 Mk., geb. 8,60 Mk. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.

---

1) Nat. **76**. 248; Physik. Z. **8**. 556; Phil. Mag. (6) **14**. 760.
2) Berl. Ber. **40**. 2425; Chem. N. **96**. 13.
3) Cambridge Proc. **14**. 15.

Digitized by Google

XIII. Kolloide.

Arbeiten über allgemeine Theorie und Systematik der Kolloide.

In einem Vortrage auf der 90. Jahresversammlung der Schweizer Naturforschergesellschaft in Freiburg über Kolloide polemisiert Russenberger[1] gegen die Bezeichnungen „Kolloide“ und „kolloide Lsgg.“ und will an Stelle derselben den Ausdruck „Scheinlsg. (fausse solution)“ gesetzt wissen, da er meint, man könnte durch das Wort „kolloide Lsg.“ an die Eigenschaften wahrer Lsgg. denken, und weil das Wort „Kolloid“ nur sehr zweifelhaft an Leim erinnere, indem sehr viele derartige Stoffe sich durchaus anders wie Leim verhalten. Die Bedenken des Vortragenden sind aber nach Ansicht des Referenten einmal unnötig; denn jeder, der sich nur einigermaßen mit Kolloiden beschäftigt hat, weiß, was man unter dieser Körperklasse zu verstehen hat. Der Vf. ist sogar im Unrecht; denn Pseudo- oder Scheinlsgg. sind nur graduell von wahren Lsgg. versch., es gibt bekanntlich keine scharfe Grenze. Endlich hebt der Vortragende hervor, daß die Eigenschaften der Scheinlsgg. vor allen Dingen phys.-chem. Natur sind. Daraus folgt, daß alle Eigenschaften der Kolloide sich wahrscheinlich auf die Eigenschaften einiger weniger typischer Beispiele basieren: Wenn das nicht der Fall wäre, müßte jedes chem. Individuum besonders untersucht werden. Man sieht, daß der Vortragende dem im Kolloidgebiete Bewanderten nichts Neues darzubieten hatte.

Besonders eingehende Besprechung fordert die Abhandlung Wolfgang Ostwalds „Zur Systematik der Kolloide.“[2] Der Vf. gibt einleitend einen ausführlichen Überblick über die bisher gebräuchliche Systematik der Kolloide. Es sind von einer ganzen Reihe von Forschern Einteilungen der Kolloidchemie getroffen worden, die wohl sämtlich richtig, aber nicht allgemein genug anwendbar und erschöpfend sind. Das eine steht wohl fest, daß kolloide Lsgg. als heterogene, mehrphasige Gebilde anzusehen sind, welche eine große Oberflächenentw. und Oberflächenkrümmung zwischen den beiden Phasen aufweisen und deshalb räumlich mehr oder weniger homogen erscheinen. Sie können daher nach Bredig als mikroheterogen oder besser nach dem Vf. als dispers bezeichnet werden, wobei die zusammenhanglose Phase die disperse Phase, die in sich

1) Chemikerz. **31**. 883.
2) Z. Koll. **1**. 291 bis 300 und 331 bis 341.

Digitized by Google

zusammenhängende und die disperse Phase allgemein einschließende Phase Dispersionsmittel genannt werden soll. Es wird dann eine Berechnung der Gesamttrennungsoberfläche unter bestimmten Voraussetzungen der Größe und Zahl der Teilchen, die die disperse Phase bilden, für den Fall der Würfel- und der Kugelform derselben vorgenommen, und der Begriff der spez. Oberfläche als Verhältnis von Oberfläche zu Volumen definiert. Es ist unmöglich, eine Einteilung nach dem Grade der Dispersität zu treffen, da nirgends eine bestimmte Grenze existiert. Die Begriffe „molekulardispers“ und „normaldispers“ sind deshalb durchaus untergeordnet dem Begriffe dispers und bilden keine Unterscheidungsmerkmale; denn man kann ebenso eine kolloide Lsg. vom Standpunkte der Lsg-theorie, als eine wahre Lsg. vom Standpunkte der Kolloidtheorie aus betrachten.

Es ist viel richtiger und zweckmäßiger, eine Einteilung der dispersen Gebilde nach der Formart des Dispersionsmittels und der dispersen Phase zu treffen.

Im folgenden wird zuerst das Dispersionsmittel, dann die disperse Phase genannt. Es bedeutet G Gas, F fest, Fl flüssig. Disperse Systeme $G + G$ gibt es der vollständigen Mischbarkeit der Gase wegen nicht. Disperse Systeme $F + F$, $F + Fl$, $F + G$ sind im Mineralreiche häufig zu finden. Als Repräsentanten seien genannt: Eisenoxydeinschlüsse im Carnallit, bezw. Fl-einschlüsse in Mineralien, bezw. Meerschaum und Tuffe. Disperse Systeme $G + F$ umschließen Rauch, kosmischen Staub usf. Disperse Systeme $G + Fl$ kennen wir in den Nebeln. Die eigentlich kolloiden Lsgg. umfassen die Kombinationen $Fl + F$, $Fl + Fl$, $Fl + G$. $Fl + G$ bezeichnet man auch als Schäume. $Fl + F$ nennt der Vf. Suspensionskolloide, $Fl + Fl$ Emulsionskolloide. Gerade die letzteren beiden sind früher schon von Perrin, Bechhold und namentlich Noyes mit anderen Bezeichnungen unterschieden worden. Die Unterscheidung liegt namentlich auf physik. Gebiete. $Fl + F$ besitzen eine innere Reibung, die von der des Dispersionsmittels gar nicht oder wenig versch. ist, Suspensionskolloide werden von ganz geringen Elektroytmengen ausgefällt. Emulsionskolloide besitzen eine innere Reibung, die meist viel höher liegt als die der einzelnen Komponenten, und Quellungs- und Gelatinierungsvermögen. Sie bedürfen zur Ausfällung großer Elektrolytmengen. Diese Verhältnisse sind in grundlegender Weise von Friedländer am System Kolophonium-Wasser festgestellt worden.

Die Einwirkungen von Elektrolyten auf kolloide Lsgg. sind offenbar elektrischer Natur. Die Unterschiede dieser Einwirkungen auf

Digitized by Google

Suspensionskolloide sind sicher darauf zurückzuführen, daß die disperse feste Phase ein starkes Adsorptionsvermögen Elektrolyten gegenüber besitzt, während eine disperse flüssige Phase sicher auch im Dispersionsmittel gelöste Stoffe mehr oder weniger zu lösen imstande ist. Übrigens ist es sehr wohl möglich, daß ein disperses System $Fl + F$ durch Quellung in ein solches $Fl + Fl$ übergehen kann. In der Tat kennt man auch keine scharfe Grenze, sondern mannigfache Übergänge zwischen Suspensions- und Emulsionskolloiden. Schließlich bespricht der Vf. kurz noch disperse Systeme mit drei Phasen, welche stets vorliegen, wenn irgend ein Stoff auf eine kolloide Lsg. einwirkt. Hierher gehört die gegenseitige Einwirkung zweier Kolloide, die Fällung oder Stabilisierung von dispersen Systemen durch feste, flüssige oder gasförmige Stoffe usf.

Allgemeine Betrachtungen über den kolloiden, amorphen und kristallinischen Zustand der Materie stellte P. P. von Weimarn an.[1] Er hat gefunden, daß jeder slsl. Niederschlag, auch wenn er sonst gewöhnlich kristallinisch auftritt, in Form einer Gallerte zu erhalten ist, wenn für eine genügend hohe Konz. der reagierenden Lsgg. gesorgt wird. Es bilden sich eben dann Niederschlagsmembranen in Form von Zellen, die im Innern die eine der reagierenden Lsgg. enthalten. Umgekehrt, meint der Vf., sei jeder slsl. Stoff in Form deutlicher Kristalle zu erhalten, wenn für genügende Verd. der reagierenden Lsgg. Sorge getragen wird. Ja selbst die Gallerten sollen, wenn auch nicht aus makroskopisch oder mikroskopisch sichtbaren, so doch aus ultramikroskopisch nachweisbaren Kriställchen bestehen. Dort allerdings, wo auch das Ultramikroskop versagt, nimmt der Vf. einfach die kristallinische Struktur aus Analogiegründen an. Zur Stütze seiner Ansichten führt er eine ganze Reihe von Experimentaluntersuchungen und theoretischen Überlegungen anderer Forscher an. Nach ihm sind dann irreversible Hydrosole stets als Suspensionen äußerst kleiner Kriställchen anzusehen; die kleinsten Teilchen haben aber die Fähigkeit verloren, sich ohne weiteres zu größeren Kristallen zu vereinigen. Sole werden demnach als zweiphasige Systeme betrachtet, die aus Suspensionen kristallinischer Massen in ihrer übersättigten Lsg. bestehen. Das Verhältnis von Sol zu Lsg. soll dasselbe sein, wie das von Nebel zu Dampf. Eine Lsg. wäre dann ein System, dessen Gleichgewicht durch die Massenwirkung des Lsg-mittels auf die Endprodukte der chem. Umwandlung des gelösten Stoffes bedingt wird.

---

1) Z. Koll. **2**. 76 bis 83. Vgl. auch Chemikerz. **31**. 903 bis 904.

Digitized by Google

Jedenfalls geht hieraus hervor, daß die Hydrosole keine stabilen Gebilde sind, wie ja auch die Erfahrung lehrt. Selbstverständlich sind Übergänge vorhanden. Z. B. sieht der Vf. die organ. reversiblen Hydrosole als Grenzfälle wahrer Lsgg. an und bezeichnet den Vorgang der Koagulation als identisch mit Kristallisation. Ja, der Vf. kommt sogar dahin, die kristallinische Symmetrie auch im flüssigen und gasförmigen Zustande anzunehmen. Wie weit die äußerst weitgehenden Schlußfolgerungen des Vf. berechtigt sind, müssen zukünftige Untersuchungen auf dem Gebiete der Kolloidchemie lehren. Vorläufig sind seine Beweise für die kristallinische Beschaffenheit aller Stoffe nur Analogieschlüsse.

In einer weiteren Abhandlung endlich hebt P. P. von Weimarn[1] alle diejenigen Stellen aus Mendelejews „Grundlagen der Chemie“ hervor, die sich auf Kolloide beziehen und die Bedeutung der Kolloidchemie betonen. Der Vf. kann es sich bei dieser Gelegenheit nicht versagen, seine schon sehr oft geäußerte, aber noch nicht einwandfrei bewiesene Ansicht, daß auch in den Hydrosolen Suspensionen kristallinischer Gebilde vorliegen, und der kristallinische der allgemeine Zustand der Materie sei, gegenüber Mendelejews auf Grund von Tammanns Untersuchungen ausgesprochene Anschauung, daß der kolloide Zustand gleichbedeutend mit dem amorphen sei, abermals zu betonen.

In einer Betrachtung über die Stabilitätsbedingungen kolloider Lösungen hebt Jean Billitzer[2] hervor, daß die physik. Prinzipien der Stabilität kolloider Lsgg. in Wasser und org. Fll. dieselben seien. Besitzen die Teilchen keine elektrische Ladung, so sind die Bedingungen für die Stabilität entweder 1. daß die Teilchen dieselbe Dichte wie das Dispersionsmittel besitzen oder 2. daß die Reibung der Teilchen am Dispersionsmittel infolge der Größe der Gesamtoberfläche den Gravitationskräften die Wage hält. In diesem Falle ist die Stabilität um so größer, je kleiner die Teilchen sind. Die Grenze der Stabilität kann hier berechnet werden. Besitzen die Teilchen eine elektrische Ladung gegen das Medium, so wirken außerdem die elektrischen Abstoßungkräfte von Teilchen zu Teilchen dem Zusammentritt derselben entgegen, hier liegt die Stabilitätsgrenze bei viel höherer Teilchengröße. Aber hier besitzen den Teilchen entgegengesetzt geladene Ionen Kondensationskernwirkung (Elektrolytfällung). Die zur Erzielung elektrischer Ladung nötigen Ionen

1) Z. Koll. **2**. 114 bis 115.
2) Ib. **1**. 225 bis 227.

Digitized by Google

bilden sich zwar in Fll. mit höchster DC am leichtesten, aber es sind noch andere Faktoren maßgebend, namentlich bei org. Fll., wo durch Autoxydationen wohl ionenliefernde Stoffe entstehen können. Es ist deshalb kein Wunder, daß The Svedberg die Perrinsche und Burtonsche Regel nicht bestätigt fand, da nur schwer oder gar nicht reproduzierbare Verhältnisse vorliegen.

Im Gegensatze hierzu äußert sich The Svedberg, Zur Kenntnis der Stabilität kolloider Lösungen II[1], folgendermaßen:

Bei Hydrosolen gelten die von Hardy, Bredig und Billitzer zusammengefaßten Gesetzmäßigkeiten, die in der Hauptsache durch Ionenwirkungen gegeben sind. Bei nicht ionisierend wirkenden Dispersionsmitteln kommen dagegen andere Gesichtspunkte in Betracht. Es sind kritische Tempp., die Grenze der Stabilität der kolloiden Lsgg., zu beobachten. Hier gilt das Gesetz der kleinen Zusätze. Mit wachsendem Zusatze rückt die kritische Temp. in die Höhe, der Zusatz wirkt also stabilisierend, dabei haben die kritischen Kurven einen zur neg. Temp-achse asymptotischen Verlauf. Das bedeutet, daß in einem absolut reinen Dispersionsmittel durch elektrische Zerstäubung auch bei sehr tiefen Tempp. kein Metallsol herzustellen ist. In einem Falle allerdings ist ein Maximum der Beständigkeit bei einem bestimmten Zusatze zu erkennen, so daß schließlich mit wachsendem Zusatze die kritische Temp. wieder sinkt.

In Übereinstimmung mit den Weimarnschen Ideen vermutet Rohland[2] mit Recht, daß es unter geigneten Bedingungen gelingen muß, jeden Stoff in den Kolloidzustand zu bringen, und daß der kolloide Zustand der primäre ist. Danach müßte nach des Vf. Ansicht eine kolloidale Epoche der Materie in der Erdgeschichte anzunehmen sein. Auch den fließenden Kristallen ist wie den Kolloiden ein gewisser Plastizitätsgrad eigen, ferner sind beide imstande sogenannte Magerungsmittel, d. h. kleine amorphe oder auch kristalline Stoffe, ohne wesentliche Änderung ihrer Eigenschaften aufzunehmen, so daß auch hierin ein deutlicher, ununterbrochener Übergang vom kolloiden zum kristallisierten Zustand wahrzunehmen ist.

In einer folgenden Notiz[3] konstatiert Rohland mit Genugtuung, daß seine Vermutung, daß alle kristallisierten Stoffe in den Kolloidzustand überführbar seien, durch neuere Arbeiten mehrfach bestätigt worden ist. Kolloide sind weniger rk-fähig als Kristalloide. Ihre Affinität beruht auf Kapillarattraktion. Schließlich weist der Vf. auf die Bedeutung der Kolloide für die Technik hin.

---

1) Z Koll. **2**. 142 bis 149. 2) Ib. **1**. 201 bis 202. 3) Ib. **1**. 289 bis 291.

Digitized by Google

Optische Untersuchungen.

Eine sehr umfangreiche Abhandlung von A. Cotton und H. Mouton[1] behandelt Untersuchungen, die sie zwecks Ermittlung der magnetooptischen Eigenschaften der Kolloide und heterogenen Fll. angestellt haben. Zunächst prüften sie das Hydrosol des Eisenoxydes, dargestellt nach versch. Methoden, senkrecht zu der Richtung der Kraftlinien des magnetischen Feldes im Lichte einer Quecksilberbogenlampe und maßen die magnetische Doppelbrechung und den Dichroismus. Bei verhältnismäßig niedriger Feldstärke gilt das Majoranasche Gesetz, daß die Doppelbrechung proportional dem Quadrate der Feldstärke wächst. Durch starke Erhöhung der Feldstärke und Temp-erhöhung kann aber sogar eine Inversion der magnetischen Doppelbrechung eintreten, es gilt dann das Majoranasche Gesetz nicht mehr. Offenbar stehen diese Änderungen nur in Abhängigkeit zur Teilchengröße im Hydrosole, nicht dagegen zur Menge des Kolloides. Auch andere Hydrosole, die keine magnetischen Metalle enthalten, zeigen die gleichen Eigenschaften.

Bei der Untersuchung der Hydrosole des Eisenoxydes im Lichte, dessen Strahlen in der Richtung der Kraftlinien des Magnetfeldes liegen, zeigen dieselben eine sehr ausgesprochene magnetische Drehung und zirkularen magnetischen Dichroismus. Das magnetische Rotationsvermögen ist bei den einzelnen Proben versch. und hängt ceteris paribus von der Größe der Kolloidteilchen ab. Dasselbe tritt nur auf, wenn die Teilchen frei beweglich, nicht dagegen, wenn sie in Gelatine eingebettet, also festgelegt sind, d. h. es tritt nur dann ein, wenn die Teilchen sich orientieren können. Umgekehrt ist es möglich, durch Beimischung von Gelatine zu den im Magnetfelde stehenden Fll. die magnetische Drehung auch nach Entfernung des Magnetfeldes festzuhalten und so quasi durchsichtige Magnete zu erzeugen. Die Erscheinungen treten nur in heterogenen Fll. auf und sind bedingt durch Orientierung der suspendierten Teilchen. Die Vff. stellen ihre Befunde an die Seite der an gemischten Fll. von Meslin und Chaudier gemachten Beobachtungen, meinen aber trotzdem, daß dieselben zu der Annahme führten, daß wenigstens in einzelnen Fällen die Kolloidteilchen nicht isotrop, sondern mindestens zum Teil anisotrop, d. h. also kristallinisch seien.

Wird künstlich oder natürlich blau gefärbtes Steinsalz senkrecht zu einer Hexaederfläche zusammengedrückt, so entsteht Dichroismus. Siedentopf[2] fand, daß die Polarisationsebene der

1) Ann. chim. phys. [8] **11**. 145 bis 204 und 289 bis 339.
2) Z. Koll. **2**. 133 bis 134.

Digitized by Google

abgebeugten grünen Farbe wie die der in gleicher Richtung durchgelassenen roten Farbe, d. h. parallel zur gedrückten Hexaederfläche liegt, und die Polarisationsebene der abgebeugten orangeroten Farbe senkrecht zur gedrückten Hexaederfläche. Der künstliche Dichroismus verschwindet nach einiger Zeit wieder. Er kann nicht hervorgebracht werden an gelb (sei es durch Bestrahlung oder durch Einverleibung von Natrium) gefärbten NaCl-Stücken und ebensowenig an sprödem Material wie Saphiringlas und blauem Flußspat. Durch vorsichtige Bestrahlung von Steinsalz- resp. Flußspathstücken, die frische Spaltflächen besitzen, mit Kathodenstrahlen entstehen nahezu undurchsichtige Überzüge von Na resp. Ca, die bei längerer Bestrahlung durch die eintretende Temp-erhöhung wieder unter Auftreten von Natrium- resp. Calciumdampf verschwinden. Die wieder entfärbten Stücke lassen sich durch abermalige Bestrahlung nicht nochmals färben, die Oberflächen sehen wie fein matt geschliffen aus.

Eine von G. Mie im Verein mit Steubing ausgeführte Untersuchung der optischen Eigenschaften von Goldhydrosolen[1] ergab, daß Farbe und Teilchengröße der Hydrosole in keinem erkennbaren Zusammenhange stehen. Die Farbe der Hydrosole bestimmt die Lage des Maximums der Lichtabsorption und der Strahlung. Die von den Teilchen ausgestrahlte Lichtmenge ist nur ein kleiner Teil des absorbierten Lichtes, die Teilchen vernichten also den größten Teil des Lichtes. Das Maximum der Strahlung ist um so kleiner, je kleiner die Teilchen sind. Das von den Teilchen ausgestrahlte Licht ist stets geradlinig polarisiertes, gemischt mit unpolarisiertem Lichte. Aus allen diesen Tatsachen folgert der Vf., daß die Farbe der Goldhydrosole nicht aus optischen Resonanzerscheinungen zu erklären sei. Die optischen Eigenschaften derselben lassen sich aber gut deuten unter der Annahme, daß die Goldteilchen kugelige Gestalt besitzen. In einer Diskussion macht Siedentopf darauf aufmerksam, daß die Teilchen in blauen Goldhydrosolen vielleicht ellipsoidische, blättchenartige Form besitzen, worauf der Vortragende bemerkt, daß er einesteils auch dieser Ansicht sei, andernteils meine, daß die Teilchen der roten Hydrosole vielleicht Oktaedergestalt besitzen.

Ernst Müller[2] hat im Anschlusse an Untersuchungen von Ehrenhaft[3] das optische Verhalten von nach Bredig dargestellten Metallhydrosolen geprüft und mit dem Verhalten von trüben Lsgg., die

1) Z. Koll. **2**. 131 bis 134; Physik. Z. **8**. 789; Verh. d. Physik. Ges. **8**. 492 bis 500.

2) Ann. Phys. [4] **24**. 1 bis 24.

3) Wien. Ber. **114**. 1115 (1905).

Digitized by Google

Isolatoren enthalten, verglichen. Es weisen die Metallhydrosole von Au, Pt und Ag flache Absorptionsmaxima auf, während bei einer Mastixemulsion einfach die Absorption mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes zunimmt. Es kann deshalb die Farbe der Metallhydrosole nicht einfach durch die diffuse Lichtzerstreuung erklärt werden, sondern dieselben müssen außerdem eine Eigenfarbe besitzen. Wenn man die Metallteilchen im Hydrosole als optische Resonatoren auffaßt, wie dies Ehrenhaft getan hat, so würde aus der Lage der Absorptionsmaxima folgen, daß die Hydrosole nach abnehmender Teilchengröße in der Reihenfolge Au, Ag, Pt geordnet werden müßten, doch hat der Vf. einzelne Hydrosole erst im gealterten Zustande untersucht. Aus Polarisationsuntersuchungen folgt, daß das Polarisationsmaximum des zerstreuten Lichtes bei Mastixemulsion unter 90° gegen den einfallenden Strahl, unter 125° bei frischem Au-Hydrosole, 112° bei frischem Platinhydrosole und unter 97,5° bei frischem Silberhydrosole liegt, so daß die Goldhydrosole die kleinsten Teilchen enthalten müßten. Es rückt aber ausnahmslos dieses Polarisationsmaximum beim Altern der Hydrosole, auch wenn ihnen eine Spur Gelatine zugesetzt wurde, gegen den Wert von 90° gegen den einfallenden Strahl. Säurezusatz hat denselben Effekt. Da nun aber ein Gelatinezusatz die Farbenänderung und ein Ausfallen der Metallteilchen durch Altern und Elektrolytwirkung verhindert, so kann die Änderung des Polarisationsmaximums durch diese Einflüsse nicht allein durch Vergrößerung der Teilchen bedingt sein.

Unter der Voraussetzung, daß die Teilchen eines trüben Mediums, speziell der Metallsole, Kugelform besitzen, und daß die Trübung unendlich dünn ist, entw. Gustav Mie[1] mathematisch eine Theorie der Optik trüber Medien. Er verwirft die Annahme Ehrenhafts, daß die Farben kolloider Metallsgg. durch optische Resonanz entstünden und daß die kleinen Teilchen als vollkommene Leiter angesehen werden müßten, weil jedes Metallhydrosol, auch wenn es noch so kleine Teilchen enthält, eine spezifische Farbe besitzt, und weil entgegen der Ehrenhaftschen Behauptung ein Metallsol auch mit sehr feinen Teilen ebenso wie andere Trübungen mit nichtleitenden Teilchen ein Polarisationsmaximum des diffus zerstreuten Lichtes bei 90° zeigt. Aus seinen theoretischen Erörterungen zieht der Vf. folgende Schlüsse, die mit der Erfahrung im besten Einklange stehen: Geht durch die kolloide Lsg. ein unpolarisierter Lichtstrahl, so ist das seitlich zerstreute Licht stets teilweise linear polarisiert

1) Ann. Phys. (4) **25**. 377 bis 445.

Digitized by Google

(niemals elliptisch), und zwar ist die elektrische Schwingungsrichtung des polarisierten Anteils entweder senkrecht zu der durch die Richtung des Strahles und Visionsradius bestimmten Ebene oder sie fällt in diese Ebene, je nach der Größe der Teilchen und der Visionsrichtung. Man kann sich das ausgestrahlte Licht in Partialwellen zerlegt denken, die in elektrische und magnetische Schwingungen zerfallen. Nur eine kleine Zahl von Partialwellen braucht berücksichtigt zu werden. Bei kleinen Teilchen (bis ca. 100 $\mu\mu$) kommt nur die erste Partialwelle, die Rayleighsche Strahlung in Betracht. Diese hat ein Polarisationsmaximum bei 90° (und zwar 100 %). Bei größeren Teilchen nimmt sehr schnell der Betrag des unpolarisierten Lichtes bei 90° zu, und das Polarisationsmaximum rückt zu höheren Winkeln. Dann wird die Rayleighsche Strahlung durch Interferenz mit weiteren Partialwellen gestört. Die Färbung des Goldsoles ergibt sich aus dem Absorptions- und Reflexionsvermögen des metallischen Goldes. Lsgg., in denen die diffuse Reflexion gegen die eigentliche Absorption zurücktritt, zeigen ein Absorptionsmaximum im Grün, sie sind deshalb rubinrot. Lsgg. mit starker diffuser Reflexion sind blau durchsichtig, weil das Gold hauptsächlich das rotgelbe Licht reflektiert.

Eine Abhandlung von Stücker[1] beschäftigt sich mit der Untersuchung einiger physik. Eigenschaften des nach Paal hergestellten kolloiden Goldes und Silbers sowohl in festem Zustande als Spiegel als auch als flüssiges Hydrosol. Die Leitf. eines solchen festen Spiegels ist minimal. Vf. schiebt dies auf die Umhüllung des Metalles mit Eiweißsubstanzen. Die Spiegel zeigen elliptische Polarisation des reflektierten Lichtes. Beim Silber nimmt das Reflexionsvermögen mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes zu, beim roten Golde besitzt dasselbe ein Maximum im gelben Lichte. Die Extinktionskoefff. steigen beim festen und flüssigen Silber vom Rot bis zur C-Linie fast unmerklich, dann aber unverhältnismäßig stark. Wegen allzugroßer Absorption waren von der F-Linie an die Beobachtungen unausführbar. Beim flüssigen roten Goldsole steigt der Koeff. im Rot stärker, bleibt im Orange konstant, steigt bis zum Maximum etwas jenseits der E-Linie und fällt dann wieder ab. Das rote Gold erscheint, wenn es fest wird, im durchfallenden Lichte blau, daher hat der Extinktionskoeff. im Orange ein Maximum. Das gleiche Maximum zeigt das blaue flüssige Hydrosol. Wird dieses zu einem Spiegel eingedunstet, so liegt das Maximum des Koeff. im Gelb.

1) Wien. Akad. Ber. **116**. IIa, 771.

Digitized by Google

Nachfolgende Gründe, die von Hans Molisch[1] beigebracht wurden, machen es sehr wahrscheinlich, daß Ultramikroorganismen nicht existieren.

1. Wenn überhaupt Ultramikroorganismen existieren, so müssen dieselben sehr selten sein; denn es ist bisher noch kein einziges ultramikroskopisches Lebewesen nachgewiesen worden. 2. Diejenigen Mikroben, welche im Ultramikroskop sehr leicht wahrgenommen werden können, sind auch mikroskopisch zu erkennen. Ihre Größe geht nicht unter 200 $\mu\mu$ herab. 3. Alle Bakterienkolonien sind mikroskopisch auflösbar. Wenn ultramikroskopische Organismen existierten, müßten auch unauflösbare Kolonien auftreten. 4. Am meisten wahrscheinlich sind die Erreger der Mosaikkrankheit des Tabaks, der Maul- und Klauenseuche von ultramikroskopischer Größe. Es ist aber durch Versuche anderer Forscher sehr wahrscheinlich geworden, daß es sich hier um pathologische Stoffwechselvorgänge handelt. 5. Errera ist auf Grund theoretischer Untersuchungen zu dem Schlusse gekommen, daß ultramikroskopische Lebewesen nicht wesentlich kleiner sein können, wie die kleinsten bisher bekannten Organismen.

Oskar Heimstädt[2] beschreibt eine einfache Einrichtung sehr genau, die bei direkter Beleuchtung die beleuchtenden Strahlen am Deckglas total reflektiert, so daß nur die von kleinen Teilchen abgebeugten Strahlen ins Mikroskop gelangen. Dabei sollen die Bilder bei scharfer Einstellung vollständig frei von Beugungsringen sein.

P. P. von Weimarn[3] gründet auf die von Lord Raleigh gezeigte Tatsache, daß äußerst kleine Teilchen vorwiegend Strahlen mit kleiner Wellenlänge abbeugen, während Strahlen größerer Wellenlänge kein Hindernis an ihnen finden, die Idee, daß es mit Hilfe der Anwendung ultravioletten Lichtes möglich sein muß, die untere Sichtbarkeitsgrenze der Einzelteilchen, welche jetzt bei einer linearen Ausdehnung derselben von 5 $\mu\mu$ liegt, bedeutend herabzudrücken. Hierfür bietet ihm auch die blaue Farbe des Himmels, eines ebenfalls von Lord Raleigh als optisch „trüb“ bezeichneten Mediums, einen Anhalt. Er schiebt diese optische Inhomogenität auf die Anwesenheit der Gasmolekeln. Vf. hofft, daß es ohne große Schwierigkeit gelingen muß ein „Überultramikroskop“ durch Anwendung von Quarz- oder Fluoritoptik und Ausschließung der Luft im Reichertschen Ultramikroskop zu konstruieren, welches auf der photographischen

1) Z. Koll. 2. Suppl.-Heft XI.
2) Ib. 1. 274 bis 280.
3) Ib. 2. 175 bis 177.

Digitized by Google

Platte oder auf fluoreszierenden Lichtschirmen bei Beleuchtung des Objektes mit einer Quecksilber- oder Kadmiumlampe das Bild von Teilchen sichtbar machen kann, deren Größe noch unter der hypothetischen Größe der Molekeln liegt. Indessen dürfte die Ausführung der Ideen des Vf. doch wohl auf größere technische Schwierigkeiten stoßen, als er es denkt.

Durch Untersuchungen des Grahamschen Eisenoxydsols mit dem Cottonschen Ultramikroskop ist Dumanski[1] zu dem interessanten Ergebnisse gekommen, daß in einem solchen von geringer Konz., $3{,}78 \cdot 10^{-7}$ mg/cmm, nur einzelne größere Teilchen sichtbar sind, während der Hauptanteil der Teilchen aus Amikronen besteht. Es ist das derselbe Befund, den auch Zsigmondy konstatierte. Die Teilchen werden erst sichtbar durch Zusätze, z. B. von Harnstoff oder $HgNO_3$, da dieselben sich dann zusammenballen. Auch die Entstehung eines Niederschlages von HgCl konnte mit dem Ultramikroskope verfolgt werden. Nach der Mischung von $HgNO_3$-Lsg. mit HCl erkennt man viele glänzende, in lebhafter Bewegung begriffene Teilchen, die sich dann zu Häufchen vereinigen, wodurch jede Bewegung aufhört.

Brownsche Molekularbewegung.

Bekanntlich haben versch. Forscher die mittlere Gschw. der in Brownscher Bewegung befindlichen kleinen Teilchen durch direkte Messung zu ermitteln versucht. A. Einstein[2] weist aber durch Rechnung mit Hilfe der Mol-theorie der Wärme nach, daß es unmöglich ist, die mittlere Gschw. ultramikroskopischer Teilchen durch Beobachtung zu finden. Die mittlere Gschw. ist um so größer, je kleiner die Beobachtungszeit ist und nähert sich keinem Grenzwert mit abnehmender Zeit, solange dieselbe noch endlich groß ist. Eine in endlicher Zeit ermittelte mittlere Gschw. ist nur eine Momentangschw., der keine objektive Eigenschaft der untersuchten Bewegung entspricht, vorausgesetzt, daß die mol. Theorie der Wärme den Tatsachen entspricht.

Über die Bedeutung der Eigenbewegung der Teilchen in kolloiden Lösungen für die Beurteilung der Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik sind von The Svedberg[3] interessante theoretische Betrachtungen an-

1) Z. Koll. **2**. 10 bis 12.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 41 bis 42.
3) Z. physik. Chem. **59**. 451 bis 458; dieses Jahrb. **14**. 217.

Digitized by Google

gestellt worden. Wenn die experimentell wohlbegründeten Voraussetzungen gemacht werden, daß die Teilchen einer kolloiden Lsg. Eigenbewegungen besitzen, die zeitlich unverändert und von äußeren Umständen unabhängig sind, und daß diese Teilchen freie elektrische Ladungen besitzen; wenn man ferner bedenkt, daß freie elektrische Ladungen oder ein elektrostatisches Feld in Bewegung elektromagnetische Perturbationen ausstrahlen müssen, so oft die Gschw. eine Veränderung erfährt, so kann eine kolloide Lsg. mit einem sie umgebenden Wassermantel durch ein Vakuum, eine Wasserschicht, wieder ein Vakuum, sämtliche Schichten durch Dielektrika, z. B. Glas, voneinander getrennt, einen Bleimantel mit Wasserschicht erwärmen, während sie selbst sich mit ihrem Wassermantel abkühlt. Wenn man ferner bedenkt, daß die Kolloidteilchen durch ihre Stöße größere, gleichgeladene Massen in Bewegung setzen können, und die in einem gegebenen Vol. eingeschlossenen Kolloidteilchen im Mittel die wahrscheinlichste Verteilung annehmen, so kann eine kleine Metallspirale in der kolloiden Lsg. in Rotation versetzt werden, wenn der Durchmesser der Spirale kleiner ist als der mittlere Abstand zweier benachbarter Teilchen, weil dann die Stöße der Teilchen auf die Spirale sich im Mittel nicht gegenseitig aufheben. Bringt man nun den vorhin beschriebenen App. ohne Bleimantel in ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien senkrecht zur Rotationsachse der Spirale liegen, so werden durch die Bewegung der Spirale Induktionsströme erweckt, welche man durch eine Drahtleitung und Wid., der im äußeren Wassermantel liegt, leiten kann. Der Wid. wird sich erwärmen, damit das Wasser erwärmen, während sich die Kolloidlsg. samt ihrem Wassermantel abkühlt. In beiden Fällen entsteht somit ein Perpetuum mobile zweiter Art. Zum Schlusse weist der Vf. auf seine experimentelle Bestätigung der von Einstein und v. Smoluchowski auf mol-kinetischer Grundlage geforderten Gesetze für die Bewegung kleiner suspendierter Teilchen hin. Ja auch die kinetische Theorie könnte zur Konstruktion von Modellen für ein Perpetuum mobile zweiter Art hinführen.

Hans Molisch[1] teilt eine Methode mit, die Brownsche Molbewegung auch dem freien Auge sichtbar zu machen. Zu dem Zwecke läßt man einen zwischen Objektträger und Deckglas befindlichen Tropfen des Milchsaftes von Euphorbia splendens oder mit Wasser fein zerriebene Tusche schief vom Sonnenlicht bescheinen und betrachtet das Objekt. Bei richtiger Stellung erkennt man ein Flimmern und

1) Z. Koll. 2. Suppl.-Heft IX bis X.

Digitized by Google

lebhaftes Tanzen und Wimmeln der eigentlich mikroskopisch kleinen Teilchen. Offenbar erzeugen die äußerst hellen Beugungsbilder im Auge um viel Male größere Bilder, als den Teilchen entspricht.

Sogar in Gasen z. B. im Zigarettenrauch schwebende heterogene Teilchen und ihre Wimmelbewegung hat der Vf. durch eine höchst einfach hervorgerufene Dunkelfeldbeleuchtung im Mikroskope bei sehr geringer Vergrößerung sichtbar machen können. Er meint, daß diese sichtbar gemachte Brownsche Bewegung ein angenähertes Bild der nach der kinetischen Gastheorie sich vollziehenden Bewegung der Gasmoll. darstelle. Diese Anschauung ist ja neuerdings durch die Untersuchungen Einsteins, v. Smoluchowskis und The Svedbergs glänzend bestätigt worden.

Membranen und Diffusion.

Nach einer eingehenden historischen Einleitung über Membranen berichten Lawrence Bigelow und Adelaide Gemberling[1] über die Verwendbarkeit versch. Membranen als Dialysatoren und finden, daß die Dialyse unter gleichen Verhältnissen am schnellsten bei Verwendung von Goldschlägerhaut, am langsamsten mit Pergamentpapier von statten geht. Kollodiummembran steht in der Mitte. Dann haben die Vff. noch besonders Kollodiummembranen untersucht. Membranen aus versch. Kollodiumsorten verhalten sich im allgemeinen versch., doch ist ihr Verhalten bei Veränderung des Druckes oder der Temp. stets von derselben Ordnung. Die bei gleicher Temp. durch dieselbe Membran hindurchgetretene Wassermenge ist für gleiche Zeiten eine lineare Funktion des bei der Filtration angewendeten Druckes. Eine Erhöhung der Temp. um 20 bis 30° bringt die bei gleichem Druck, in gleicher Zeit filtrierte Wassermenge in der Regel auf das Doppelte. Doch läßt sich keine lineare Funktion der Temp. erkennen. Ein regelmäßiger Einfluß der Dicke der Membran konnte nicht konstatiert werden.

Diffusionsversuche mit org. Fermenten zeigten, daß die Diffusionskoeff. zwar nicht stark bei den untersuchten Stoffen versch. sind, doch aber als physik. Konstt. angesehen werden können, da dieselben von der Vorgeschichte der Kolloide und der Ggw. fremder Stoffe ziemlich unabhängig sind. R. O. Herzog[2] vermutet nach seinen Versuchsergebnissen, daß der osmotische Druck die treibende Kraft der Diffusion auch bei den Kolloiden ist. In der Diskussion wird auf die Eigenschaft von Fll., die sich mit dem Sole nicht mischen,

1) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1576 bis 1589.
2) Z. f. Elektroch. **13**. 533 bis 539.

Digitized by Google

das Kolloid auszufällen, hingewiesen, und daran erinnert, daß Bodländer schon nachweisen konnte, daß Tonemulsion in reines Wasser langsam diffundiert. Dagegen wird von Jordis hervorgehoben, daß der Ton durch reines Wasser Zersetzung erleidet, und die Diffusion diesen Produkten zuzuschreiben ist.

Der Vf. hat dann mit Kasarnowski[1] die Diffusionskoeff. einer Reihe von sorgfältig gereinigten Fermenten bestimmt und sie sämtlich von ungefähr gleicher Größe gefunden. Ein Einfluß der Vorgeschichte der Fermente und der Anwesenheit fremder Substanzen konnte nicht festgestellt werden. Vf. ist der Ansicht, daß auch bei diesen kolloiden Stoffen der osmotische Druck die treibende Kraft der Diffusion ist.

Weiter spricht Herzog die Ansicht aus[2], daß die Diffusionsgschw. eines Hydrosoles und der daraus zu berechnende Diffusionskoeff. ein Maß für die Größenordnung des Mol-gewichtes sei. Die übrigen zur Bestimmung des Mol-gewichtes verwendbaren physik. Konstt., wie osmotischer Druck, Dampfdruckbestimmungen, sind infolge der nicht zu entfernenden Verunreinigungen der Hydrosole zu unsicher. Es fragt sich nun, ob die mittlere Teilchengröße (in einem Hydrosole sind bekanntlich Teilchen der verschiedensten Größe vorhanden) in irgendeiner Beziehung zum Mol-gewicht steht. Dem Ref. erscheint die Frage nach dem Mol-gewicht eines Kolloides im Hydrosol eine recht komplizierte zu sein; denn nur in wahrer Lsg. oder analog im Dampfzustande kann man einfache Mol-gewichte finden. Ein fester amorpher Stoff, wie er doch auch im Hydrosol vorhanden ist, ist dagegen ein Aggregat von Molekeln ganz unbestimmter Zahl, und selbstverständlich sind die kleineren Teile Aggregate einer viel geringeren Anzahl von Molekeln als die größeren Teilchen. Man würde hier vielleicht von einem mittleren Mol-gewicht reden können, wenn überhaupt der Begriff des Mol-gewichts in diesem Falle noch einen Sinn hat. Endlich dürfte doch auch die Diffusionsgschw. stark abhängig von einem Elektrolytgehalte des Kolloides sein.

Es ist bekannt, daß ein Tropfen $AgNO_3$-Lsg. auf eine feuchte $K_2Cr_2O_7$-Gelatine gebracht, ein Ringgebilde von Silberbichromat erzeugt. W. Ostwald hatte diese Erscheinung durch Übersättigungszustände zu erklären versucht. Liesegang hat aber nun gefunden[3], daß ein Tropfen $K_2Cr_2O_7$-Lsg. auf der so mit Schichtbildung behafteten Gelatine abermals Schichten bildet, die oft vollkommen un-

1) Z. Koll. **2**. 1 bis 2.
2) Ib. **2**. 2 bis 3.
3) Z. physik. Chem. **59**. 444 bis 447.

Digitized by Google

abhängig von den schon vorhandenen verlaufen, oft aber auch von den schon vorhandenen Ringen ihren Ausgang nehmen. Auch in einer Gelatine, welche Erythrosinsilber in Flockenform enthält, bilden sich durch einen aufgesetzten Tropfen von $K_2Cr_2O_7$-Lsg. die Linien ganz unbekümmert um die vorhandenen Flocken aus. Der Vf. meint, daß diese Befunde im Widerspruche zu der Ostwaldschen Annahme stünden.

Raphael Ed. Liesegang[1] beobachtete, daß die aus Silberchromat bestehenden Ringe, die sich beim Aufsetzen eines Tropfens $AgNO_3$ auf eine $K_2Cr_2O_7$-Gelatine gebildet haben, auch als Relief in der Gelatineschicht zu sehen sind, nachdem durch Thiosulfat das Silberchromat vollkommen herausgelöst und die Salze ausgewaschen worden waren. Auch einfaches Ausfrieren der Gelatine kann bleibende Gestaltung derselben nach den Formen der Eiskristalle bewirken. Hierbei handelt es sich, wie der Vf. durch gleichzeitige Färbung der Schicht nachgewiesen hat, um eine Scheidung von Wasser und Gelatine, den Molischeffekt, meist allein, oft aber mit gleichzeitiger Ansammlung des Farbstoffes durch die Kristalle.

Die Erscheinung der Ringbildung in Gelatine durch Salzniederschläge erschien indessen nicht immer reproduzierbar; denn bei späteren Versuchen Liesegangs war unter anscheinend gleichen Verhältnissen dieselbe ausgeblieben. Es zeigte sich nun[2], daß der Zustand der Gelatine das ausschlaggebende Moment ist, und im allgemeinen das Ringsystem sich besonders gut ausbildet, wenn die Gelatine gealtert, d. h. wenn schon teilweise hydrolytische Spaltung derselben eingetreten ist. Bei noch stärkerer hydrolytischen Spaltung endlich ist kein Ringsystem, sondern eine gleichmäßige Zone zu erkennen. Die Erscheinungen haben offenbar sehr komplizierte Ursachen, Einwirkung auf die Lsl. des Niederschlags durch den versch. Zustand der Gelatine, ausflockende Wirkung der Salze, Kristallisation usf.

Adsorption.

Für den Adsorptionsvorgang hat Freundlich zwei Formeln benutzt:

$$1.\quad \frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}}$$

und

$$2.\quad \lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

1) Z. Koll. **1**. 364 bis 367.
2) Ib. **2**. 70 bis 75.

Digitized by Google

die gleichwertig sein sollen. Die zweite soll den Vorteil haben, daß alles auf die Gesamtmenge des gel. Stoffes a bezogen ist. Mc Bain[1] weist aber rechnerisch und graphisch nach, daß beide Formeln nicht identisch sind, und daß die λ-Formel den Tatsachen nicht entspricht.

Zwischen Travers[2] und Freundlich[3] hat eine Aussprache über die Adsorption und Okklusion stattgefunden, die zu recht wichtigen Folgerungen geführt hat. Neben der Richtigstellung einiger Mißverständnisse ist vor allen Dingen die Feststellung hervorzuheben, daß die Aufnahme von gelösten Substanzen durch eine „starre" Phase nach denselben Gesetzen verläuft, wie die Aufnahme von Gasen durch eine starre Phase. Bei nahe der gewöhnlichen liegenden Tempp. wird dieses Gesetz durch die bekannte Exponentialformel ausgedrückt, welche aber schon bei mäßig hohen Tempp., die sich in Lsg. aber nicht verwirklichen lassen, in die bekannte einfache Henrysche Verteilungsformel übergeht, so daß dann „starre Lsgg." vorliegen. Freundlich weist darauf hin, daß das schnell eingestellte Adsorptionsgleichgewicht sich oft nachträglich noch durch gleichzeitig verlaufende Lsg-vorgänge in der „starren" Phase langsam weiter verschiebt. Bei höherer Temp. treten dann diese Lsg-vorgänge, deren Rk-gschw. bedeutend zugenommen hat, in den Vordergrund. Bei großen Temp-unterschieden ist die Aufnahmefähigkeit der starren Phase sehr versch. Nur kleine Temp-unterschiede können vollkommen vernachlässigt werden. Endlich weist Travers mit Nachdruck darauf hin, daß von „festen" Lsgg. nur dann gesprochen werden darf, wenn es sich um isomorphe Gemische handelt, im anderen Falle müßte man höchstens von starren Lsgg. sprechen, da amorphe Stoffe erstarrte Fll. (Fll. mit unendlich großer innerer Reibung) seien.

Um die Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei tiefen Temperaturen zu ermitteln, studierte H. Baerwald[4] zunächst die von versch. Kohlen, als Kokosnußkern-, Kokosnußschalen-Lindenholz- und Hollundermarkkohle mit steigender Temp. abgegebenen Gasmengen, nachdem er bei 20° mit Luft, O_2, H_2, N_2, CO_2 das Adsorptionsgleichgewicht sich hatte einstellen lassen. Diese Versuche zeigten, daß es nicht möglich ist, Kohle bei Erhitzung bis 500° vollkommen zu entgasen, es wird vielmehr immer noch bei

1) Chem. Soc. J. **91**. 1683 bis 1687.
2) Z. physik. Chem. **61**. 241 bis 248.
3) Ib. **61**. 249 bis 254.
4) Ann. Phys. (4) **23**. 84 bis 106.

Digitized by Google

weiterer Erhöhung der Temp. Gas abgegeben, aber dann beginnt auch aus der Kohlesubstanz selbst Gas sich zu entw. Permanente Gase verhalten sich ziemlich gleich, CO_2 weicht in seinem Verhalten ab, da dessen kritische Temp. bei 30,9° liegt, es wird vielleicht da als Fl. oder als ein dem Fl-zustande nahes Gas aufgenommen. Bei Vergleich der versch. Kohlen zeigte es sich, daß die aufgenommenen Mengen Gas nicht nur eine Funktion der Oberfläche sind, sondern wesentlich von der Porosität abhängen. Für die Adsorptionsversuche bei tiefen Tempp. wurde die Kohle erst auf 500 bis 525° erhitzt und dann auf die bestimmten Tempp., die zwischen + 20° und — 185° liegen, in dem betreffenden Gase abgekühlt. Nach 10 bis 20 Minuten war Gleichgewicht eingetreten. Mit fallender Temp. steigt die aufgenommene Menge erst langsam, dann sehr schnell an. In dieser Weise wird nur von Kohle (also einem porösen Körper) ein Gas aufgenommen, die Aufnahmefähigkeit von Palladium und Platinasbest für H_2 ist bei sehr versch. Tempp. fast gleich.

In einer längeren Abhandlung über Kolloidfällung und Adsorption zählt Herbert Freundlich[1] zunächst die bisher durch mannigfache Experimentaluntersuchungen erkannten Eigenschaften der hydrophoben (Suspensions-) Sole auf, und sucht dann diese zu erklären und miteinander in Verb. zu bringen. Was die Elektrolytfällung betrifft, so ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: Für ein neg. geladenes Sol steigt die fällende Wirkung eines Elektrolyten stark mit der Wertigkeit der Kationen, gleichwertige Kationen wirken in äqu. Mengen ungefähr gleich stark flockend; H-Ion und Schwermetallionen haben viel kleinere Fällungswerte, als ihrer Wertigkeit entspricht; OH-Ion und org. Anionen wirken den fällenden Eigenschaften der Kationen entgegen. Bei pos. geladenen Ionen ist umgekehrt die Wertigkeit der Anionen der fällenden Elektrolyte maßgebend, gleichwertige wirken in äqu. Mengen etwa gleichstark; OH-Ion und org. Anionen haben viel kleinere Fällungskonzz., als es ihrer Wertigkeit entspricht; H-Ion und org. Kationen wirken den fällenden Eigenschaften der Anionen entgegen. Weiter ist gefunden worden, daß von dem ausfallenden Kolloid stets eine gewisse Menge des dem Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ions des fällenden Elektrolyten, und zwar äqu. Mengen versch. dieser Ionen, festgehalten werden. Offenbar ist die Fällung bedingt durch die Neutralisation der Ladung des Hydrosols und ist begleitet von der Adsorption des Ionenanteils, welcher die Ladung neutralisiert, unter Spaltung des fällenden Elektro-

1) Z. Koll. **1**. 321 bis 331. (Vgl. auch Z. angew. Chem. **20**. 749 bis 750.)

Digitized by Google

lyten. Wenn man die wohlbegründete Hypothese macht, daß auch die Ionen, ebenso wie andere Stoffe, unabhängig voneinander adsorbiert werden, und die experimentell festgestellte Tatsache berücksichtigt, daß die Reihenfolge, in der versch. Stoffe adsorbiert werden, von der Natur des Adsorbens weitgehend unabhängig ist, so folgt sehr wahrscheinlich, daß für ein neg. Hydrosol alle Kationen, die schwach adsorbiert werden, in äquimolekularen Konzz. gleich stark adsorbiert werden. Bringt man diese Anschauung in Verb. mit den experimentell gefundenen Fällungswerten der Elektrolyte Hydrosolen gegenüber, so ergibt sich, daß auch die Fällungswerte, wenn man von ihnen die adsorbierten Mengen abzieht, sich nach der Adsorptionsformel $\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$ im Verhältnis zu den adsorbierten Mengen regeln müssen. Das läßt sich auch in der Tat durch das Experiment bestätigen. Entschieden ist durch diese Betrachtungen die Erklärung der Erscheinung der Kolloidfällung vom Vf. einen wesentlichen Schritt vorwärts gebracht worden.

Die Untersuchungen über die Verteilung von gelösten Stoffen zwischen Wasser und Ackererde bezw. Quarz, welche Cameron und Patten[1] angestellt haben, haben keine einheitliche Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Die Aufnahme von Gentianviolett läßt sich zwar durch die bekannte Adsorptionskurve darstellen, die Vff. möchten aber der Formel eine komplexere Gestalt als $\frac{c_1^n}{c_2} = K$ geben. Vielleicht ist an den Abweichungen eine Veränderung der Korngröße, also der Oberfläche des Erdreichs schuld; denn die Erde erscheint mit wachsender Farbstoffkonz. der Lsg. zunächst immer flockiger bis zu einem Maximum und wird dann wieder kompakter. Die Kurve für die Verteilung von Eosinnatrium zwischen Wasser und Kieselsäure verläuft sehr flach und nähert sich einer geraden Linie. Eine Flockung ist dabei nicht zu bemerken. Düngerextrakt wird von versch. Bodenarten versch. aufgenommen, dabei beobachteten die Vff. manchmal eine neg. Adsorption. Dabei ist aber zu bemerken, daß die Untersuchung der Konz. der Lsg. durch Bestimmung ihres Gehaltes an org. Substanzen geschah. Offenbar ist hierbei unberücksichtigt geblieben, ob nicht auch der Boden org. Stoffe an die Lsg. abgegeben hat.

A. Lottermoser berichtet über Beobachtungen an kolloiden Salzen und über den Hydrosol- und -gelbildungsvorgang bei

1) J. Physic. Chem. **11**. 581 bis 593.

Digitized by Google

Ionenreaktionen.[1] Die Adsorption von Silbernitrat durch amorphes Jodsilber verläuft nach den bekannten Adsorptionsgesetzen, die Einstellung des Gleichgewichts geht mit aufsteigender Konz. sehr schnell, mit absteigender dagegen äußert langsam vor sich. Deshalb ist die Reinigung des Jodsilbers von anhaftenden Salzen eine äußerst mühsame und langwierige Arbeit, die aber, wenn man unter besonderen Verhältnissen arbeitet, schließlich gelingt. Jodionen sind imstande, das Jodsilbergel zu peptisieren. Es zeigt sich aber bei einer bestimmten Konz., die durch mehrwertige Kationen stark herabgedrückt wird, ein Maximum der Peptisation. Ebenso wird bei durch Ionenrkk. entstehenden Hydrosolen die Maximalkonz., bei der gerade noch Hydrosolbildung eintritt, wesentlich durch die dem Hydrosole entgegengesetzt geladenen Ionen bestimmt und liegt um so tiefer, je höherwertig diese sind. Der elektrische Ladungssinn des Hydrosoles wird durch das bei der Ionenrk. im Überschusse verbleibende reagierende Ion bestimmt. Drückt man dessen absolute Menge unter eine bestimmte Grenze, die von der Art der Ionenrk. abhängt, herab, so bildet sich das Gel. Die Gelbildung durch Elektrolyte ist demnach eine Ionenrk. Eine Peptisierung des Gels kann man durch Wiederzuführung dieses oder eines verwandten Ions von bestimmter Minimalmenge an herbeiführen, aber auch hier bestehen Gleichgewichte zwischen diesem und dem entgegengesetzt geladenen mit in die Lsg. kommenden Ion. Diese Gleichgewichte verschieben sich mit der Konz. und bewirken offenbar das Auftreten der oben erwähnten Maxima der Peptisation.

Bei der von Davis[2] untersuchten Aufnahme von Jod in versch. Lsg-mitteln durch versch. Sorten Kohle stellt sich das eigentliche Adsorptionsgleichgewicht, welches der bekannten Formel $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ resp. $\lambda = \frac{r}{m} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = \beta \left(\frac{\alpha}{r}\right)^{\frac{1}{p}-1}$ gehorcht, von beiden Seiten schnell ein. Läßt man aber längere Zeit die Kohle mit der Jodlsg. in Berührung, so ist dies nicht mehr der Fall, weil es sich dann nicht mehr um eine reine Oberflächenwirkung zwischen Kohle und Jod handelt, sondern außerdem eine langsam verlaufende Diffusion des Jodes ins Innere der Kohle, also ein Lsg-vorgang eintritt. Der letztere gehorcht dem Henryschen Gesetze. Es lagern sich demnach Lsg-vorgang und Adsorption übereinander. Namentlich bei der

1) Z. Koll. 2., Suppl.-Heft IV bis V.
2) J. Chem. Soc. 91. 1666 bis 1683.

Digitized by Google

wenig adsorbierenden Kohle der Kokosnuß tritt dies zutage. Der Einfluß des Lsg-mittels auf die Adsorption läßt sich nicht gesetzmäßig wiedergeben, die Adsorption steht nicht in direkter Beziehung zur Lsl. des Jodes in dem betreffenden Lsg-mittel. Entgegen der Annahme von Freundlich fand Davis die Adsorption nicht unabhängig von der Art der Oberfläche, sondern abhängig von der Natur des Adsorbens, wenn gleiche Oberflächengröße in Betracht gezogen wird.

Katayama[1] hat die Aufnahme von Jod in Jodkalium durch lsl. Stärke unter versch. Bedingungen untersucht. Es hat sich gezeigt, daß die Konz. der Jodstärke der der Stärke proportional ist, wenn die Jod- und KJ-Konzz. konstant sind, dieselbe ist der Konz. des Jods proportional, wenn die übrigen Komponenten auf konstanter Konz. gehalten werden. In verd. Lsg. ist die Konz. der Jodstärke der zweiten oder dritten Potenz der Jodkaliumkonz. proportional, je konz. die KJ-Lsg. wird, um so kleiner wird der Einfluß von KJ. Aus weiteren Versuchen, bei denen einmal die Konzz. von Stärke, Jod und des Kaliumions (erreicht durch Zuführung von KNO_3), das andere Mal die Konzz. von Stärke, Jod und Jodion konstant gehalten wurden, geht hervor, daß sowohl K′ als J′ zur Bildung der Jodstärke beiträgt (NO_3' nicht). Aus den Versuchen geht, wenn man Massenwirkungsgesetz und Phasenregel als geltend annimmt, hervor, daß die Jodstärke eine feste Lsg. ist und deshalb als besondere Phase aufgefaßt werden muß. Daß Küster zu dem Resultate gelangte, daß die Konz. des Jods in der Jodstärke der 5. bis 10. Wurzel der Jodkonz. im Wasser proportional ist, glaubt der Vf. dadurch erklären zu können, daß jener Forscher die Jodstärke niedergeschlagen hat.

Über die faserähnliche gewachsene Tonerde (Fasertonerde) und ihre Oberflächenwirkungen (Adsorption) berichtet H. Wislicenus.[2] Die gewachsene Tonerde entsteht aus aktiviertem Aluminium und gleicht in jeder Hinsicht bis in die feinsten Strukturelemente natürlichen Fasern. Sie besitzt ein besonders hohes Adsorptionsvermögen und kommt darin dem Hautpulver fast gleich. Die Adsorptionswirkung ist selektiv, da die Fasertonerde besonders stark Gerbstoffe und hochmol. Fette und Fettsäure aufzunehmen imstande ist, und auch hierin der Hautfaser gleichkommt. Der Vf. hat deshalb die gewachsene Tonerde zur Gerbstoffanalyse vorgeschlagen und dieses analytische Prinzip auch auf andere technisch wichtige

1) Z. anorg. Chem. **56**. 209 bis 217.

2) Z. Koll. **2**, Suppl.-Heft VIII bis IX und ausführlich Z. Koll. **2**, Suppl.-Heft II, S. XI bis XX.

Digitized by Google

Stoffe, wie z. B. Farbstoffe, ausgedehnt. Er hat auch einen höchst sinnreichen, automatisch wirkenden App. zur Ausführung der Adsorptionsanalyse konstruiert. Beleganalysen mit einigen Gerbstoffen und anderen Körpern zeigen, daß bei Anwendung kleiner Konzz. stets die bekannte Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ Gültigkeit besitzt. Beim Tannin wird in höheren Konzz. die Adsorptionskurve der c-Achse parallel, was nichts anderes bedeutet, als daß die Gerbung eine Kombination einer Adsorption und einer chem. Rk. (Salzbildung) ist.

Aus einer Arbeit von L. L. und D. D. van Slyke[1] ist das für die Kolloidchemie wichtige Resultat zu berichten, daß die Gesetzmäßigkeit der Aufnahme von Säuren durch Casein unter Verhältnissen, unter denen keine lsl. Verbb. gebildet werden, nur mit der Annahme einer Adsorption in Einklang zu bringen sind.

Wird ein Alkali mit einer starken oder mittelstarken mehrbasischen Säure titriert, so zeigt die Kurve der Äqu-leitf. im Neutralpunkte einen scharfen Knick, schwache mehrbasische Säuren, wie z. B. H_3PO_4, dagegen nicht, vielmehr nähert sich die Kurve einem konstanten Grenzwerte, dem Minimum der Leitf. Ebenso verhält sich Casein gegen Alkali. Es ist weder durch Indikatoren wie Phenolphtalein noch durch Ermittlung der Leitf. eine Titration möglich: denn auch der Punkt, an dem zuerst das Minimum auftritt, entspricht z. B. bei Phosphorsäure keinem bestimmten Salze. Durch diese einwandfreie Untersuchung von L. L. und D. D. van Slyke[2] ist die Annahme von Laqueur und Sackur[3], daß der entsprechende Punkt dem Werte des Äqu-gewichtes des Caseins entspräche, widerlegt.

Aus Versuchen von W. Vieweg[4] geht hervor, daß bei Behandlung von Baumwolle mit Natronlauge letztere nicht einfach adsorbiert wird; sondern Knicke der Kurve dieser NaOH-Aufnahme beweisen, daß sich bei Behandlung der Zellulose mit 16 bis 24proz. Natronlauge die Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ bildet und von 40proz. Natronlauge an die Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot (NaOH)_2$ entsteht. Wird die Zellulose nach der „Mercerisation“ ausgewaschen, so wird aus zweiprozentiger Natronlauge nicht gleichmäßig NaOH aufgenommen, sondern diese Aufnahme steigt bei einer Vorbehandlung mit Natronlauge von 0 bis 16 % von 1 % bis zu 2,8 % NaOH des Gewichtes der Zellulose und bleibt dann bei Vorbehandlung mit Natronlauge bis

1) Am. Chem. J. **38**. 383 bis 456.
2) Ib. **38**. 619 bis 626.
3) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 197.
4) Berl. Ber. **40**. 3876 bis 3883.

Digitized by Google

zu 50 % konstant. Die Menge NaOH, die von der Baumwolle aus 2proz. Natronlauge aufgenommen wird, bezeichnet der Vf. als Mercerisationsgrad. Derselbe ist für versch. Baumwollsorten versch. Übrigens läßt sich der Gehalt an aufgenommenem NaOH auch durch Benzoylierung feststellen und zwar genauer als durch Titration, dabei werden für 1 Mol. aufgenommenen NaOH 2 Mol. Benzoesäure fixiert. Aus dem Verlauf der Aufnahmekurven will schließlich der Vf. auf eine Spaltung der Zellulose durch NaOH schließen. Er meint, daß NaOH nun bis zu einem Gehalt von 16 % die Zellulose abbaut, eine Lauge mit höherem Gehalte spaltete die Zellulose nicht weiter. Diesen letzten Schlußfolgerungen kann der Ref. nicht zustimmen.

Dagegen geht nach Versuchen O. Millers[1] die Zunahme der Aufnahme von NaOH durch Zellulose ziemlich proportional der Konz. der Lsg. vor sich. Nur nimmt bei höheren Konzz. der Lsg. $\frac{c_1}{c_2}$, also der Verteilungskoeff. ab. Miller hält es aber nicht für bewiesen, daß hierdurch auf die Bildung einer Verb. geschlossen werden dürfte.

Es ist bekannt, daß Fließpapier, welches Tinte aufgesaugt hatte, um die eingesaugten Tintenflecke herum eine Zone besitzt, welche keine Aufsaugefähigkeit mehr besitzt. Beadle und Stevens[2] haben nach der Ursache dieser Erscheinung geforscht, und haben gefunden, daß diese Zone mehr Eisen enthält, als der eigentliche Fleck, auf den die Tinte aufgetragen wurde. Dieser Fleck reagiert stark sauer, während die Zone neutral gegen Lackmus und Methylorange ist. Es ist klar, daß die nicht absorbierende Zone durch Zers. des Eisensalzes der Tinte entsteht, indem dort Eisenoxyd oder basische Eisensalze sich offenbar in kolloidem Zustande ablagern, die die Poren verstopfen. Die Zers. geschieht wahrscheinlich durch basische Bestandteile des Filterpapiers; denn in Papieren, die mit Säuren ausgezogen wurden, entsteht die erwähnte Zone nicht.

Kolloidfiltration, Elektrolytfällung, Agglutination.

In einer umfangreichen, geistvoll geschriebenen Abhandlung faßt Jacques Duclaux[3] seine Untersuchungen über Kolloide zusammen und baut sie zu einer Theorie der Kolloide aus. Zunächst zeigt der Vf. an einigen Beispielen, daß ein kolloider Körper, welcher durch doppelte Umsetzung entsteht, sämtliche vier Ionen der Komponenten in veränderlichen Mengenverhältnissen enthält. Er sieht sie

1) Berl. Ber. **40**. 4903 bis 4905.
2) Chem. N. **96**. 285 bis 288.
3) J. chim.-phys. **5**. 29 bis 56.

Digitized by Google

als chem. gebunden an, da sie weder untereinander noch mit weiter zugesetzten Stoffen noch ihren gewöhnlichen chem. Rkk. reagieren. Jeder Zusatz ändert aber die Zus. des Kolloides. Dann geht der Vf. auf die bekannten Fällungsregeln der Hydrosole durch Elektrolyte ein, bezeichnet sie als in ihrer Allgemeinheit unzutreffend und beweist dies an einer Reihe von Beispielen mit Hilfe einer neuen Methode der Bestimmung des Schwellenwertes der Elektrolytfällung, welche darin besteht, daß er einer konstanten Menge des Hydrosoles steigende Elektrolytmengen zufügt. Frisch bereitete Hydrosole enthalten bedeutende Elektrolytmengen und bedürfen zu ihrer Fällung verhältnismäßig großer Elektrolytmengen. Mit der Entfernung der von der Herstellung herrührenden Elektrolyte werden sie immer unbeständiger und bedürfen immer kleinerer Elektrolytzusätze zu ihrer Fällung. Diese wesentlichen Elektrolyte nennt der Vf. die „partie active", durch ihre nachträgliche Wiederzuführung oder Erhöhung ihrer Menge werden auch die Hydrosole wieder beständiger. Durch eine Membran aus Kollodium läßt sich eine Lsg. aus dem Hydrosole abfiltrieren, die der Vf. als „intermizellare Fl." bezeichnet, während die „Mizellen" zurückbleiben, da sie nicht durch die Poren der Membran passieren können. Bringt man abfiltrierte Fl. und Filterinhalt auf dasselbe Niveau, so steigt die Fl. im Innern nach und nach zu einer konstanten Höhe, die um so größer ist, je mehr „partie active" das Hydrosol enthält. Der Vf. bezeichnet diesen Druckunterschied als den osmotischen Druck der Mizellen. Beim Filtrieren darf dieser Druck nicht überschritten werden, weil sonst das Hydrosol gelatiniert. Die Teilchen eines Hydrosoles sind durch Ionen elektrisch geladen, eine äqu. Menge entgegengesetzt geladener Ionen befindet sich in der Lsg. Sowohl der osmotische Druck als auch die Brownsche Bewegung der Teilchen ist nach der Ansicht des Vf. auf elektrostatische Abstoßungen zwischen den Teilchen und den gleichgeladenen Ionen der intermizellaren Fl. zurückzuführen. Eine Ausfällung tritt ein, wenn eine genügende Menge von Ionen sich um die Mizelle schart, die im ganzen dazu führt, das elektrische Feld sehr schwach oder Null zu machen. Die Ladung und die Brownsche Bewegung ist um so stärker, je größer der Gehalt des Hydrosoles an der „partie active" ist, um so größere Elektrolytmengen sind auch zur Koagulation nötig. Alle Ionen, die mit den stabilisierenden Ionen reagieren, d. h. slsl. Verbb. geben, setzen die Beständigkeit des Hydrosoles herab, bezw. koagulieren, wenn sie in genügender Menge zugesetzt werden, welche aber äußerst gering ist. Diejenigen Ionen, die nur teilweise reagieren, müssen

Digitized by Google

in viel größerer Menge, die, die gar nicht reagieren in der größten Menge zugesetzt werden, um denselben Effekt hervorzubringen.

Duclaux[1] konnte feststellen, daß die katalytische Wirkung des Grahamschen Eisenoxydhydrosoles dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber, vorausgesetzt, daß man dieselbe als Rk. erster Ordnung auffaßt, stark mit zunehmendem Gehalt an Eisen dem Gehalte an Chlor gegenüber zunimmt. Wenn man mit Duclaux das Hydrosol auffaßt als $Fe_2Cl_6 \cdot n\,Fe_2O_3$, so wächst K die Gschw-Konst. der Rk. mit n. Wenn man aber bedenkt, daß H_2O_2 beständiger in saurer und weniger beständig in neutraler Lsg. ist, und wenn man annimmt, daß Fe_2Cl_6 elektrolytisch diss. ist, so kommt Duclaux schließlich zu dem Resultat, daß die katalytische Wirkung des Grahamschen Eisenoxydsols nur abhängig und proportional seinem Gehalte an Fe_2Cl_6, der „partie active", des Hydrosoles ist. Die katalytische Wirkung ist eine Eigenschaft der Ionen. Durch Beeinflussung der „partie active" kann die katalytische Wirkung beeinflußt werden, der Katalysator wird vergiftet. Elektrolyte haben um so stärkere Giftwirkung, je höherwertig ihr Anion ist.

H. Bechhold berichtet über seine Kolloidstudien nach der Filtrationsmethode.[2] Vf. hat Gallertfilter durch Tränken von Filtrierpapier im Vakuum mit Eisessigkollodium, welches nachträglich mit Wasser gelatiniert wurde, oder mit Gelatinelsg. versch. Gehaltes, die durch Formaldehyd gehärtet wurde, hergestellt. Die Filtration von Lsgg., Hydrosolen und Suspensionen durch diese Filter geschah in einem besonderen App. unter erhöhtem Drucke und oft unter Rühren des Filterinhaltes, um ein Ansetzen des Kolloides an das Filter zu vermeiden. Die Dichte des Filters ist von der Konz. und Menge der Gallertlsg. abhängig. Durch Anwendung von Filtern bestimmter Dichte ist es oft möglich, versch. große Teilchen eines Hydrosoles (nachgewiesen durch ultramikroskopische Untersuchung) voneinander zu trennen. Dabei zeigte es sich, daß mit org. Schutzkolloiden hergestellte Metallhydrosole besonders kleine Teilchen besitzen. Sogar Eiweißspaltungsprodukte lassen sich, ebenso wie durch die Ammonsulfattrennungsmethode, durch Gallertfiltration scheiden. Doch darf man die Gallertfilter nicht als einfache Siebe, die je nach der Größe der Öffnungen wirken, auffassen; vielmehr hat der Vf. gefunden, daß das Filter meist auf das Hydrosol, ja selbst auf Elektrolytlsgg. absorbierend einwirkt. Es ist deshalb notwendig, um diese

1) C. r. **145**. 802 bis 804.

2) Z. physik. Chem. **60**. 257 bis 318; Z. f. Elektroch. **13**. 527; Z. Koll. **2**. 3 bis 9 und 33 bis 41.

Digitized by Google

Absorptionswirkung zu studieren, Filtrat und Filterinhalt während der Filtration zu analysieren. Vf. fand so, daß Arachnolysin, Staphylolysin und Lab sehr stark von Eisessigkollodium, weniger energisch aber auch merkbar von Formaldehydgelatine festgehalten werden, daß dagegen Antilab und Diphterietoxin kaum auf das Filter einwirken. Das Verhalten von Kolloidmischungen zu den Filtern ist sehr kompliziert. Es kann die Absorption oder Nichtabsorption durchs Filter kaum nur vom Ladungssinne des Hydrosoles abhängen; denn es kommt z. B. bei Kolloidmischungen sehr auf die Reihenfolge des Zusatzes an. Schutzkolloide org. Natur erleichtern die Filtration. In einigen Fällen kann man die Gallertfiltration an die Stelle der Dialyse setzen, in anderen darf man es nicht tun. Dagegen läßt sie sich mit großem Erfolge verwenden, um keimarme bezw. keimfreie Lsgg. zu erhalten.

Wenn sie auch im allgemeinen nicht, wenigstens nicht ohne weiteres geeignet ist, theoretische Fragen der Kolloidchemie zu lösen, so kann sie doch in einzelnen Fällen sehr gute Dienste leisten, wie Vf. an einem Beispiele geprüft hat.

Gegen versch. Punkte in Duclauxs Abhandlung wendet sich A. Lottermoser[1], welcher zunächst feststellt, daß vor Duclaux Jordis und später der Vf. selbst erkannt haben, daß bei den durch Ionenrkk. entstehenden Hydrosolen stets eins der das Kolloid bildenden Ionen im Überschusse bleiben muß. Ist das nicht der Fall, so entsteht durch dieselbe Ionenrk. Gelbildung. Zwar hat Duclaux dies auch erkannt, er schließt aber aus seinen an den Ionerkk. $2\,Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6^{''''}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH'$ gemachten Erfahrungen allgemein, daß das bei der Rk. im Überschusse bleibende Salz als partie active dem Hydrosol die Beständigkeit verleiht, daß mit Vermehrung der partie active die Beständigkeit erhöht, mit Verminderung aber herabgesetzt wird. Der Vf. hat nachweisen können, daß dies nicht allgemein gilt, daß vielmehr zwar z. B. das Hydrosol des AgJ durch KJ stabilisiert wird, aber nur bis zu einer Maximalkonz. des KJ, während bei Überschreitung derselben schließlich vollkommene Gelbildung eintritt. Genau so werden auch viele Metallhydrosole, wie die von Pt, Au, Ag, durch eine geringe NaOH-Konz. stabilisiert, durch eine größere aber ins Gel verwandelt. Desgleichen wird Ton durch geringe Mengen Alkali verflüssigt, durch größere dagegen angesteift. Der Vf. nimmt deshalb an, daß ein Elektrolyt in dieser Hinsicht durch die entgegengesetzten, aber meist nicht gleichen Wirkungen seiner Ionen rea-

1) Z. physik. Chem. **60**. 451 bis 463.

Digitized by Google

giert. Zur Gelbildung, die als eine Ionenrk. aufzufassen ist, tritt aber noch die Adsorptionswirkung des Gels den vorhandenen Elektrolyten gegenüber hinzu. Duclaux hatte durch Filtration eines Hydrosoles durch Kollodium eine Trennung der Mizellen des Hydrosoles von der intermizellaren Fl. herbeizuführen geglaubt, hatte aber dann einen osmotischen Druckunterschied zwischen Filterinhalt und Filtrat konstatieren können. Hierdurch wird eben nach des Vf. Ansicht nur bewiesen, daß in dem zwischen Kolloid und Lsg. im Hydrosole bestehenden Gleichgewichte eine Änderung durch das ebenfalls kolloide Filter eingetreten ist; denn wenn man einen Teil der Lsg. durch die Filtration unverändert wegnehmen könnte, so dürfte zwischen Filtrat und Filterinhalt kein osmotischer Druckunterschied bestehen. Eine Kolloidfiltration, namentlich durch ein Kolloidfilter, darf nur mit größer Vorsicht und in Verb. mit genauen analytischen Untersuchungen zu Schlüssen auf den Zustand des Kolloides benutzt werden, ebenso auch Bestimmung des osmotischen Druckes und der Leitf. Das Kolloid selbst, wenn man es sich von allen Elektrolyten befreit denkt, scheint keinen Anteil an der Leitf. zu haben, wie aus Versuchen des Vf. hervorgeht. Daß durch die bloße Gelbildung ohne Elektrolytwirkung ganz bedeutende Zustandsänderungen eintreten können, hat der Vf. durch Vergleich der Leitff. vor und nach dem Ausfrieren von Hydrosolen festgestellt Stark elektrolythaltige Hydrosole erleiden dabei, wenn Koagulation erfolgt, eine Abnahme der Leitf., die bei der Reinigung durch Dialyse durch Mull durchgeht und schließlich bei sehr elektrolytarmen Hydrosolen in eine Zunahme der Leitf. nach der Koagulation umschlägt.

Herbert Freundlich[1] hat seine Probevorlesung über Kapillarchemie und Physiologie durch Veröffentlichung eines Auszuges weiteren Kreisen bekannt gemacht. Die Erscheinungen der Kolloidchemie lassen sich sämtlich auf die Vorgänge an den Oberflächen zweier sich berührender Phasen zurückführen. Die Oberflächenspannung hat in allen bekannten Fällen ein pos. Vorzeichen, so daß alle Stoffe, die die Oberflächenenergie verkleinern, ihre Konz. an der Oberfläche erhöhen, d. h. Adsorptionserscheinungen hervorrufen. Diese Adsorption tritt auch und zwar hier besonders markant bei physiologischen Vorgängen auf und ist auch in allerdings wenigen Fällen messend verfolgt worden. Hier sind Enzymwirkungen und Agglutination sowie die Wechselwirkung zwischen Toxin und Antitoxin zu erwähnen. Auf sie muß namentlich bei katalytischen Vor-

1) Z. Koll. 2. 65 bis 70 und 97 bis 102.

Digitized by Google

gängen besonders geachtet werden. Bei diesen kommt auch unter Umständen eine Diffusion durch den adsorbierten Stoff in Frage. Da wo eine Quellung des adsorbierenden Stoffes auftritt, werden die Verhältnisse infolge Änderung der Oberflächengröße noch verwickelter, indessen ist der Einfluß von Elektrolyten auf die Quellung schon studiert worden. Es hat sich dabei dieselbe Reihenfolge der Salze nach Anionen, deren Einfluß überwiegt, ergeben, wie bei einer ganzen Reihe anderer Vorgänge, z. B. dem Einfluß der Salze auf Koagulationen usf. Aber auch der Zusammenhang mit rein physikochem. Erscheinungen, z. B. Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte, ist deutlich zu erkennen. Der Vf. verbreitet sich dann über die Ausfällung kolloider Lsgg. durch Elektrolyte und den bekannten Zusammenhang dieser Erscheinung mit der elektrischen Ladung der im Hydrosol suspendierten Teilchen. Auch die Perrinschen Untersuchungen über die Elektroendosmose und die Beeinflussung derselben durch Elektrolyte, die ja in engster Beziehung zu diesen Erscheinungen stehen, finden Erwähnung. Alle diese Erscheinungen können auch bei physiologischen Vorgängen beobachtet werden. Andere Elektrolyte haben keine Fällungs-, sondern im Gegenteil eine suspensionsbefördernde Wirkung, aber meist nur in bestimmten Konzz., so daß ein Maximum der Hydrosolbildung auftritt. Auch bei Einwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosole aufeinander treten derartige Maxima auf. Da im Körper nur periodisch verlaufende Vorgänge stattfinden, die stets an Grenzflächen auftreten, so ist die Wirkung der Oberflächen besonders bei physiologischen Rkk. zu berücksichtigen.

Durch weitere Untersuchungen über die physik. Bedeutung der Agglutination sind von Oscar Teague und B. H. Buxton neue interessante Resultate zutage gefördert worden.[1]

Bei der Fällung von Anilinfarben durch Elektrolyte treten keine Vorzonen auf, dagegen wohl bei gegenseitiger Fällung saurer und basischer Farbstoffe, man erkennt ein deutliches Fällungsoptimum. Die Fällungszone ist dabei um so enger begrenzt, das Fällungsoptimum ist also um so schärfer, je ausgeprägter kolloide Eigenschaften beide Farbstoffe besitzen. Elektrolytzusatz verbreitert zwar die Fällungszone, verschiebt aber nicht das Optimum. Die Vff. bestimmten den kolloiden Zustand eines Farbstoffes durch seine Diffusionsgschw. Er hängt nicht nur vom Mol-gew., sondern auch von konstitutiven Einflüssen ab. Saure Farbstoffe diffundieren unabhängig von ihren

1) Z. physik. Chem **60**. 469 bis 488.

Digitized by Google

kolloiden Eigenschaften leicht durch Agar und färben ihn nicht, alle basischen Farbstoffe färben ihn, hochkolloide dringen wenig ein, weniger kolloide mehr. Agar verhält sich demnach ähnlich wie Baumwolle und Papierfaser. Daher wandern im elektrischen Potentialgefälle seine Farbstoffe im Agar leicht nach der Anode, basische Farbstoffe dagegen rücken nur wenig nach der Kathode vor, indem Agar stark gefärbt wird, und nur eine ganz schwach gefärbte Fahne schiebt sich nach der Kathode hin. In reinem Wasser gehen saure Farbstoffe nach der Anode, basische nach der Kathode. Gemischte, in der Vor- oder Nachzone befindliche Farbstoffe folgen meist der Wanderungsrichtung des im Überschusse vorhandenen Farbstoffes. Es ist also offenbar eine Verb. der beiden Farbstoffe entstanden. Das zeigt sich auch bei Aufsaugeversuchen in Fließpapier, doch ist die Verb. oft unvollständig. Sind zugleich Elektrolyte zugegen, so hängt die Art der Aufsaugung durch Fließpapier einmal von der Absorption des Elektrolyten durch das Fließpapier, zweitens aber auch von der Absorption desselben durch den Farbstoff ab.

Bei gegenseitiger Einwirkung zweier hochkolloider Farbstoffe und Suspensionen liegt die Fällungszone innerhalb ganz enger Grenzen, und der geringste Überschuß des einen oder anderen Stoffes löst die Fällung wieder auf.[1] Bringt man einen hochkolloiden und einen wenig kolloiden Stoff zusammen, so ist die Fällungsgrenze nur nach der Seite des hochkolloiden Stoffes scharf, nach der Seite des wenig kolloiden ist sie unscharf und es bedarf also eines ziemlich bedeutenden Überschusses dieses Stoffes, um den Niederschlag wieder aufzulösen. Bei zwei wenig kolloiden Stoffen ist die Fällungsgrenze auf beiden Seiten unscharf. Daher führt auch ein im Überschuß vorhandener hochkolloider Stoff ein anderes Kolloid oder hoch- oder wenig kolloiden Farbstoff im elektrischen Potentialgefälle vollkommen mit sich. Ist aber ein wenig kolloider Stoff im Überschusse, so ist die Bindung viel lockerer, der andere Stoff wird nicht vollkommen mit diesem mitgeführt, sondern wandert zu einem Teil in der Richtung seines Ladungssinnes. Die Vff. möchten das Vorzonenphänomen durch eine verminderte Absorption bei höherer Elektrolytkonz. erklären, da z. B. Elektrolyte in höherer Konz. nicht von Fließpapier absorbiert werden, und da die Absorption von Elektrolyten durch Fließpapier nach den gleichen Gesetzen wie die Fällung von Bazillen durch dieselben Elektrolyte erfolgt.

---

1) Z. physik. Chem. **60**. 489 bis 506. Vgl. auch Z. Koll. **2**, Suppl.-Heft XLV bis XLIX.

Digitized by Google

Ausgedehnte Beiträge zur Kenntnis des Gelatinierungsvorganges stammen von S. J. Lewites.[1] Der Vf. bestimmte die Beeinflussung der Gelatinierungsgschw. von Glutin und Agar-Agar durch Salze. Dieser Einfluß ist wesentlich nur abhängig von dem Anion des einwirkenden Salzes. Im allgemeinen wird der Gelatinierungsprozeß verlangsamt durch Salze einbasischer Säuren, sehr wenig verlangsamt durch einwertige Alkohole, beschleunigt dagegen durch Salze mehrbasischer Säuren. Nur bei Agar beschleunigen Chloride, Bromide und Cyanide die Gewinnung. Die Beeinflussung ist direkt proportional der Konz. der Salze. Am stärksten verlangsamen die Gewinnung die Rhodanide. Der Befund steht in auffallender Übereinstimmung mit den Resultaten der Untersuchung der Lsl-beeinflussung von Salzen durch andere Salze, namentlich der von Rothmund[2] und Biltz[3] studierten Beeinflussung der Lsl. von Phenylthiocarbamid durch Salze. Hierdurch tritt der Gelatinierungsvorgang in bemerkenswerte Parallele zum Kristallisationsvorgang. Weiter: Mit zunehmender Konz. der die Gewinnung verlangsamenden Stoffe wird die Gelatinierungstemp. immer weiter herabgedrückt, mit zunehmender Konz. der die Gewinnung beschleunigenden Stoffe immer mehr erhöht. Die letzteren Stoffe erhöhen die Quellungsfähigkeit, während die Stoffe, die die Gelatinierungsgschw. vermindern, also die Gelatinierungstemp. herabdrücken, die Quellungsfähigkeit der mit reinem Wasser gegenüber vermindern.

Ferner ermittelte der Vf. die innere Reibung von kolloiden Lsgg. und ihren Zusammenhang mit den vorher erörterten Erscheinungen. Aus den Versuchen geht hervor, daß die innere Reibung einer solchen kolloiden Lsg. nur dann konstant ist, wenn dieselbe bei der Versuchstemp. nicht gelatiniert. Hierfür kann ein Tempminimum gefunden werden. Bei mit der Zeit gelatinierenden kolloiden Lsgg. nimmt die innere Reibung zuerst linear mit der Zeit zu. Der Einfluß fremder Stoffe auf die innere Reibung kolloider Lsgg. von Agar, Glutin, Eiereiweiß, Pepton Witte, folgt dem Gesetze, daß Kristalloide, die die innere Reibung des Wassers erhöhen, auch die innere Reibung dieser Hydrosole erhöhen und umgekehrt. Von dieser Regel wurde nur eine einzige Ausnahme gefunden. Die Regel gilt aber nur dann, wenn die zugesetzten Stoffe nicht chem. mit dem Kolloid reagieren. Sie gilt nicht, wenn mehrere Kristalloide zugleich einwirken. Auch hier ist eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit

1) Z. Koll. **2**. 161 bis 170; 208 bis 215 und 237 bis 241.
2) Z. physik. Chem. **33** (1900).
3) Ib. **43**. (1903).

Digitized by Google

dem Verhalten mehrerer Lsgg. zu erkennen. Rudorf[1] konnte dieselbe Gesetzmäßigkeit an Harnstofflsgg. feststellen.

Läßt man Gelatine in Formaldehydlsg. liegen, so wird sie bekanntlich in Wasser unlsl., auch wenn diesem Salze zugesetzt werden, die sonst den Erstarrungspunkt der Gelatine stark herabdrücken. Bringt man aber zu einer Gelatinelsg. verdünnte Formaldehydlsg., so kann man sie erstarren lassen, und sie wird beim Erwärmen doch wieder flüssig. Erst nach längerer Zeit tritt Unlöslichwerden ein. Die Rk. zwischen Gelatine und dem Aldehyd ist stark verzögert. In der Kälte wirken in diesem Falle Salze genau wie auf formaldehydfreie Gelatine. Dagegen in der Wärme nicht. Vielmehr hemmen alle Salze die Gelatinierungsgschw. (solche mit zweiwertigen Ionen mehr als die mit einwertigen), aber um so weniger, je höher die Temp. ist. Aber OH' beschleunigt, H' hemmt die Gelatinierung und in viel höherem Maße als Neutralsalze entsprechend ihrer Konz.

Durch andauerndes Erwärmen von reversiblen Hydrosolen wird ihre innere Reibung offenbar bis zu einem konstanten Grenzwerte vermindert. Diese Änderung der inneren Reibung folgt bei Gelatine und α-thymonukleinsaurem Natrium aber nicht einem von von Schröder aufgestellten Gesetze, da offenbar chem. Veränderungen der Substanz eintreten. Dieses Gesetz hat folgende Formulierung von von Schröder erhalten: $\frac{dr}{dt} = K(R - Re)$, wo R die anfängliche, Re die zur Zeit t gemessene innere Reibung und K eine Konst. bedeuten.

Untersuchungen von L. Michaelis[2] über das Verhalten des Hefeinvertins zu versch. Hydrosolen und Gelen führten zu der Erkenntnis, daß das Invertin eine ausgesprochene neg. Ladung besitzt; denn es wird von einigermaßen erheblichen Mengen Eisenoxydsol und Aluminiumoxydgel vollkommen adsorbiert. Im Falle des Soles tritt hierbei Fällung ein. Die entstandene Adsorptionsverb. zeigt aber noch die Wirksamkeit des Fermentes. Von Kaolin, Mastixemulsion und Arsensulfidsol wird es nicht adsorbiert, auch wenn die Sole, die mit der Fermentlsg. keine Fällungen geben, nachträglich mit Elektrolyten koaguliert werden. Kaolin kann deshalb mit ausgezeichnetem Erfolge benutzt werden, dem Invertin beigemengte Eiweißstoffe durch Adsorption zu entziehen, ohne daß eine Schädigung seiner Wirkung einträte.

---

1) Z. physik. Chem. **43** (1903).
2) Biochem. Z. **7**. 488 bis 492.

Digitized by Google

Wolfgang Paulis[1] Untersuchungen der Beförderung der Hitzekoagulation schwach bezw. mittelstark angesäuerter Eiweißlsgg. durch Salze sehr geringer Konz. ergaben das Resultat, daß dieselbe wesentlich von der Natur des Salzanions abhängig ist, die sich nach der Stärke ihrer Wirkung in die Reihe: Citrat- > Acetat- > Oxalatanion > SO_4'' > SCN' > NO_3' > Br' > Cl' anordnen. Der Einfluß der Kationen ist viel geringer, sie ordnen sich in die Reihe: $Li^{\cdot}$ > $Na^{\cdot}$ > $K^{\cdot}$ > $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$. Erhöht man aber die Salzkonz., so verschiebt sich die Reihe und wird gleich der Reihe, in welcher sich die Anionen bezüglich der Niederschlagsbildung in saurer Eiweiß-lsg. in der Kälte anordnen: SCN' > NO_3' > Br' > Cl' > SO_4'' > $C_2H_3O_2'$. Die Elektrolytwirkung ist eine reine Salzwirkung und nicht durch Diss-beeinflussung zu erklären, da sich mit HCl und mit Essigsäure angesäuertes Eiweiß gleich verhält. Die Fällungen sind sämtlich irreversibler Natur.

Die Resultate dieser Paulischen Arbeit und die von Bonamartini[2] sind dann von Wolfgang Ostwald[3] einer näheren Prüfung unterzogen worden, welche ergab, daß sie sich sehr gut durch die Gleichung $\frac{1}{t} = K \cdot c^m$ darstellen lassen, worin t die Koagulationstemp., c die Elektrolytkonz., K und m Konstt. sind. Die Gleichung hat eine große Ähnlichkeit mit der bekannten Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$. Der Vf. neigt deshalb auch dazu, beide Erscheinungen miteinander in Beziehung zu bringen. Zwar nimmt mit steigender Temp. auch die mol. Elektrolytadsorption ebenso ab, wie mit steigender Elektrolytkonz. die Koagulationstemp. des Eiweißes abnimmt, doch läßt sich die letztere Erscheinung durch alleinige Annahme einer Mol-adsorption nicht vollständig erklären. Der Vf. ist deshalb geneigt, an eine Ionenadsorption zu glauben, um so mehr, als sich die Diss. der Elektrolyte mit der Temp. ja bekanntlich ändert, und zwar mit steigender Temp. meist zunimmt. Zur vollen Verwertung dieses Gedankens fehlen aber noch die nötigen experimentellen Grundlagen, insbesondere die Konz-bestimmungen der mit dem Eiweiß im Gleichgewicht befindlichen Elektrolytlsgg. Die vom Vf. vermutete Änderung der Formart des Emulsionskolloides vom flüssigen zum festen Zustande erscheint auch dem Ref. noch zu wenig durch experimentelle Belege gestützt.

1) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 53 bis 79.
2) Gazz. chim. ital. **37**. II, 190 bis 200 und Chemikerz. **31**. 680.
3) Z. Koll. **2**. 108 bis 113 und 138 bis 142.

Digitized by Google

Durch Vergleich der Leitff. von versch. Elektrolyten in reinem Wasser und im Hydrosole des Eisenoxydes fand A. Dumanski[1] folgende Gesetzmäßigkeiten. Mit zunehmender Elektrolytkonz. nimmt auch die Elektrolytkonz. im Kolloid zu, aber das Verhältnis beider Konzz. ist keine Konst. Die Aufnahme von Elektrolyten durch das Hydrosol hängt nur von der absoluten Menge des Kolloides ab, nicht von dessen Konz. Es zeigte sich ferner, daß die Leitf. eines Elektrolyten im Hydrosole höher ist als im gleichen Vol. reinen Wasser, wenn der Elektrolyt das Hydrosol koaguliert. Tut er das nicht, bleibt also das Hydrosol bestehen, so ist umgekehrt die Leitf. des Elektrolyten im Hydrosol kleiner als im gleichen Vol. reinen Wasser. Der Vf. macht sich folgende Vorstellung von diesen Verhältnissen. Das Ferrioxydhydrosol besteht aus in dem Dispersionsmittel schwebenden Bläschen, die aus einer Hülle (dem Kolloid) mit einer in der Hülle befindlichen Fl. bestehen. Die Hülle hat keine Leitf., ist aber für Wasser durchlässig. Kann ein Elektrolyt durch die Hülle diffundieren, so würden die Konzz. außerhalb und innerhalb der Hülle sich ausgleichen, es tritt keine Koagulation ein, die Leitf. nimmt ab. Kann der Elektrolyt die Hülle nicht durchdringen, so wird Wasser aus dem Innern der Zelle zur Lsg. außerhalb der Zelle durch den Unterschied des osmotischen Druckes austreten, es muß sich die Zelle zusammenziehen und es tritt Koagulation ein. In diesem Falle ist die Leitf. im Hydrosol größer als in reinem Wasser.

Zur Ermittelung der Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässerigen Lösungen von Gelatine hat A. Dumanski[2] von möglichst rein gewaschener Gelatine, nachdem sie wieder getrocknet war, Elektrolytlsgg. aufsaugen lassen, dann die Gelatine geschmolzen, Elektroden eingetaucht, bei 25° ihre Leitf. bestimmt und mit der Leitf. der reinen wäss. Elektrolytlsg. verglichen. Es trat stets eine Abnahme der Leitf. ein, die aber nicht nur der Lsl. der Salze in der Gelatine, sondern auch der Abnahme des Leiterquerschnittes durch die nichtleitenden Gelatineteilchen zuzuschreiben ist. Durch die Ggw. von KCl quillt die Gelatine stärker als durch reines Wasser. Aus einer K_2SO_4-Lsg. wird mehr Wasser als Lsg. eingesaugt, es konzentriert sich also die nicht eingesaugte Lsg. Ebenso wirkt K_3PO_4. Daß die Leitf. eines Salzes in einem Gemisch zweier Lsg-mittel kleiner ist als in den reinen Lsg-mitteln, möchte der Vf. auch auf den Fall der Gelatine übertragen.

---

1) Z. Koll. **1**. 281 bis 284.
2) Ib. **2** Suppl.-Heft I S. XVIII bis XXII. Dieses Jahrb. **14**. 263.

Digitized by Google

Durch den Nichtelektrolyten Harnstoff wird das Grahamsche Eisenoxydhydrosol nur sehr langsam und zwar um so langsamer koaguliert, je weniger Harnstoff zugesetzt wurde, unabhängig von der Konz. des Kolloides. Als A. Dumanski[1] ein in einem Kollodiumbeutel befindliches Hydrosol in eine Harnstofflsg. einhing, erfolgte nach einiger Zeit Koagulation. Dann analysierte er innere und äußere Fl. auf ihren Harnstoffgehalt. Er fand ein Gleichgewicht, welches nach der Gleichung $v\left(\frac{p}{c}-1\right)=v'\left(\frac{p_1}{c_1}-1\right)=M$ konstant ist, wo v das Vol. des Hydrosoles, p die Konz. des Harnstoffs in diesem Vol., c die Konz. der äußeren Lsg. bedeutet. M ist im Mittel 27,8. Oft beobachtete der Vf. zunächst die Entstehung einer durchsichtigen braunroten Gallerte, die erst nach und nach in einen braunen, undurchsichtigen Niederschlag übergeht. Der Vf. denkt sich den Vorgang so, daß Harnstoff leicht durch die Hülle der Kolloidbläschen diffundiert, somit eigentlich keine Koagulation zu erwarten ist. Durch unbekannte Kräfte wird aber in der inneren Lsg. der Harnstoff stark konz., die Hüllen werden zunächst gedehnt und können, wenn die Bläschen einander nahe genug sind, zur Berührung kommen (Entstehung der durchsichtigen Gallerte). Schließlich werden die Hüllen gesprengt und der Niederschlag fällt aus.

Es ist bekannt durch Bredigs Arbeiten, daß Platin und Goldhydrosole durch sehr geringe Alkalimengen beständiger und ihre katalytischen Eigenschaften erhöht werden. Auch Fermente werden in demselben Sinne beeinflußt. Höhere OH^--Konzz. dagegen fällen diese Kolloide und setzen ihre katalytische Wirkung herab. W. R. Whitney und Alonzo Straw[2] haben nun die Wirkung von NaOH auf eine ganze Reihe von Suspensionen org. (Terpentinöl, Carven, Carvol) und anorg. Natur (Kaolin, Lampenruß, kolloides Silber) untersucht, und haben feststellen können, daß auch hier stets ein Maximum bei bestimmter Alkalikonz. der Lsg. für die suspendierende Wirkung des NaOH auftritt. Die Konz. ist nicht für alle Suspensionen dieselbe, sie ist aber von derselben Größenordnung (0,001 bis 0,008 n), nur bei Carven liegt sie bedeutend tiefer (0,0002 n). Die Vff. glauben diese suspendierende Wirkung des NaOH auf eine Erhöhung der Oberflächenspannung zwischen Teilchen und Lsg. zurückführen zu sollen. Und in der Tat hat Bliss ein ähnliches Maximum der Wirkung kleiner KOH-Mengen auf die Entfernung der Newton-

1) Z. Koll. **1**. 300 bis 304.
2) Am. Chem. Soc. J. **29**. 325 bis 329.

Digitized by Google

schen Ringe beobachten können, wenn Wasser sich zwischen einem planen Glas und einem konvexen Deckglas befand.

Von großer technischer Wichtigkeit ist die Erfindung Achesons,[1] daß fein verteilter sowohl natürlicher als künstlicher Graphit, der für sich allein in Wasser suspendiert, sich binnen kürzester Frist vollkommen absetzt, dauernd suspendiert bleibt, wenn ihm 3 bis 6 % seines Gewichtes an Tannin zugesetzt wird. Das entstandene Hydrosol geht durchs Filter und wird durch minimale Mengen Salzsäure sofort ausgefällt, so daß es sich klar filtrieren läßt. Auch Erhitzen des mit Tannin behandelten Graphits auf Rotglut, sogar vollkommene Trocknung desselben bei 100° heben die Fähigkeit desselben, dauernd suspendiert zu bleiben, auf. Ebenso kann auch Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Lampenschwarz, Ton usw. durch Tannin dauernd in Suspension gebracht werden. Das Graphithydrosol (deflocculated graphite) hat der Vf. mit Erfolg als Schmiermittel verwendet, es verhindert ferner das Rosten von Eisen und Stahl. Durch Tannin läßt sich Graphit auch in Schmierölen suspendieren, und diese mit 0,5 bis 10 % Graphit versetzten Schmieröle bewirken, daß sowohl der Reibungskoeff. als auch die Temp. mit der Zeit viel weniger ansteigt, als bei Verwendung reinen Schmieröles. Es liegt hier ein schönes Beispiel der technischen Verwendung eines Elementensoles vor.

Rohland hatte früher gefunden, daß ein Zusatz von kolloider Kieselsäure eine Erhöhung des Plastizitätsgrades des Tones zur Folge hat. Herrmann hat dies bestritten mit dem Hinweis, daß Kaolin durch Zusatz kolloider Kieselsäure nicht plastischer werde. Rohland[2] weist nun auf eine ganze Reihe von Literaturangaben hin, aus denen hervorgeht, daß in der Tat Ton durch Zusatz von Kolloidstoffen plastischer wird. Namentlich günstig verhalten sich org. Kolloide, wie Tannin, Stärke, Dextrin usf. Beim Faulen des Tones entstehen offenbar aus den vorhandenen org. Stoffen solche Kolloide, die im Verein mit einer erhöhten Quellung des Tones in kühlen Räumen den Plastizitätsgrad erhöhen. Vf. weist dann noch auf die Verflüssigung des Tones durch Alkalien hin, wobei er als billigste alkalische Substanz Kalkwasser empfiehlt. Hiergegen ist einzuwenden, daß zwar der vom Vf. hier benutzte Weigsdorfer Ton durch Kalkwasser verflüssigt wird, daß aber eine allgemeine Anwendung dieses Reagenses zur Tonverflüssigung ausgeschlossen ist, da im Gegenteil die meisten Tone durch $Ca(OH)_2$ infolge des in demselben enthaltenen

1) J. Franklin Inst. **164**. 375 bis 382, vgl. auch D. R. P. 191840.
2) Chem. Ind. **30**. 637 bis 639.

Digitized by Google

zweiwertigen Kations energisch angesteift werden. Ja sonst hebt sogar meist ein starker Gipsgehalt des Tones die Verflüssigungsmöglichkeit durch Alkalien auf. Eine Erklärung für die von Rohland aufgefundene Anomalie ist vorläufig noch nicht möglich.

Mayer, Schaeffer und Terroine[1] beschreiben zunächst die bekannte Tatsache, daß in einem Hydrosole die Teilchen nach und nach immer größer werden, daß diese Vergrößerung bei neg. geladenen Hydrosolen durch geringe Zusätze von Alkali, bei pos. geladenen durch ebensolche Zusätze von Säure verlangsamt wird. während umgekehrt Säure bei den ersten, resp. Alkali bei den anderen den Prozeß beschleunigt. Die Vff. geben dann Beispiele (auch zahlenmäßige für anorg. und org. Hydrosole. Für org. Hydrosole führen sie aber Beispiele an, bei denen Salzbildung durch Zusatz von Säure resp. Alkali eintritt, wodurch natürlich im Ultramikroskop die Teilchen verschwinden, während sie durch Hervorrufung der entgegengesetzten Rk. in der Lsg. wieder auftreten. Das ist der Fall beim Phenolphtalein, bei den Seifen und bei manchen Farbstoffen. Neues bietet demnach die Arbeit nicht.

Die Gschw. des Absetzens von Tonemulsionen bei Ggw. von Elektrolyten hat Hugo Hermann[2] durch Beobachtung der Bewegung der Grenzfläche zwischen Tonemulsion und klarer Lsg. untersucht und graphisch dargestellt. Dabei hat sich im allgemeinen gezeigt, wenn auch die Versuche nur innerhalb gewisser Grenzen reproduzierbar waren, daß abnehmender Tongehalt der Emulsion eine Vergrößerung der Absetzgschw. herbeiführt, daß abnehmender Elektrolytgehalt die Bewegung der Grenzfläche beschleunigt, wenn derselbe nicht bis unter die Grenze sinkt, bei der die Tonteilchen sich nach ihrer Größe abzusetzen beginnen und zum Teil suspendiert bleiben.

P. Rohland[3] weist darauf hin, daß beim Anrühren des Zementes und Erhärten desselben unter Wasser eine Hydrolyse stattfindet, wobei $Ca(OH)_2$ entsteht, welches die Kolloide SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 während des Abbindens koaguliert. Die hydrolytische Spaltung wird bis zu einem Gleichgewicht fortschreiten. Das Meerwasser wird durch seinen Gehalt an Mg-Salzen, besonders $MgSO_4$, Gips oder ein Tonerdecalciumsulfat bilden, und soweit es in Zement eindringt, eine Sprengung desselben hervorrufen. Offenbar spielen bei den Vorgängen im Zement die Diffusion gelöster Salze durch Kolloide

1) C. r. **145**. 918 bis 920.
2) Z. anorg. Chem. **53**. 413 bis 418.
3) Z. f. Elektroch. **13**. 97 bis 98.

Digitized by Google

und die Einwirkung von Kolloiden auf andere Kolloide eine bedeutende Rolle.

In einer weiteren Notiz empfiehlt P. Rohland[1] die Anwendung plastischer Tone für die Reinigung solcher Fabrikabwässer, welche Kolloide enthalten, da der Ton, selbst ein Kolloid und zwar ein um so ausgeprägteres Kolloid, je plastischer er ist, imstande ist, andere Kolloide energisch zu adsorbieren. Daher sollten sich auch städtische Abwässer mit seiner Hilfe vorteilhaft klären lassen. Betriebe, die hierfür hauptsächlich in Frage kommen, sind: Stärkefabriken, Gerbereien, Färbereien, Leimsiedereien, Zuckerfabriken, Papierfabriken, Brauereien und Spiritusbrennereien.

Auch über die Rolle der Hydroxylionen in der Seifenfabrikation hat sich Rohland[2] geäußert. Die Seifen bilden in hoher Konz. kolloide Lsgg. Auf solche wirken Elektrolyte meist fällend. Daß eine solche Fällungswirkung der Natronlauge zukommt (Abrichtung), schiebt er auf die Wirkung der Hydroxylionen und vergleicht dieselbe mit der analogen Wirkung von Wasserstoffionen auf Tonsuspensionen. Daß kohlensaure Salze nach seiner Ansicht nicht diese Wirkung haben, sondern im Gegenteil von dem Seifensieder oft verwendet werden, um die Koagulation des Seifenleims zu verhindern, glaubt Rohland auf die Schutzwirkung der CO_3''-Ionen zurückführen zu können.

Demgegenüber hebt Ernst Fischer[3] mit Recht hervor, daß NaOH, Na_2CO_3 und NaCl sämtlich die gleiche qualitative Wirkung auf Seifenleim ausüben, nämlich in geringer Konz. eine verflüssigende, in höherer eine fällende, die aber bei verschiedenen Mengenverhältnissen eintritt, am frühesten bei NaOH. Der Vf. glaubt diese versch. Wirkung der Salze auf die versch. große Gschw. der Ionen schieben zu können, die allerdings bei OH' am größten ist. Auch mit der Billitzerschen Theorie der Kolloidfällung, welche ja Kondensationskernwirkung von gewissen Ionen annimmt, sucht er seine Theorie der Ionenbeweglichkeit in Einklang zu bringen, indem er die Differenz der Ionengschww. von Anion und Kation als resultierende Wirkung denkt, kommt aber in Schwierigkeiten bei KCl, welches, obgleich beide Ionen fast gleiche Wanderungsgschw. besitzen, doch dieselbe Wirkung wie NaCl ausübt.. Zwar weist Rohland in einem Nachwort richtigerweise darauf hin, daß Na_2CO_3 weitgehend hydrolytisch gespalten ist, also offenbar auch durch seine Hydroxylionen

1) Z. Koll. **2**. 177 bis 179.
2) Chem. Ind **30**. 559 bis 561.
3) Ib. **30**. 561 bis 563.

Digitized by Google

wirkt. Nach Ansicht des Ref. ist der Kernpunkt der ganzen Frage aber der: NaOH, Na_2CO_3, NaCl wirken in kleiner Konz. verflüssigend, in großer fällend. Es muß ein Maximum der verflüssigenden Wirkung vorhanden sein, welches bei den drei Salzen bei versch. Konz. beim NaOH sicher vergleichsweise bei der kleinsten Konz. liegt. Solche Maxima findet man ungemein häufig in der Kolloidchemie, z. B. bei der Verflüssigung des Tones durch Alkalien und Alkalikarbonate, bei der Einwirkung von OH' auf Metallhydrosole, bei der Peptisation von AgJ durch J' usf. Die Maxima haben vielleicht in einer antagonistischen Wirkung der beiden Ionen des Elektrolyten ihren Grund, es ist aber vorläufig noch schwierig, sich eine bestimmte Vorstellung hiervon zu machen.

Färberei.

Die Verteilung von Farbstoffen zwischen Kohle oder Fasern tierischer und pflanzlicher Herkunft findet, wie Freundlich und Losev[1] zeigen konnten, nach dem Adsorptionsgesetze $\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$ resp. $\lambda = \frac{r}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \beta \left(\frac{a}{r}\right)^{-\frac{1}{n}}$ statt. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt von beiden Seiten, langsamer bei Fasern als bei Kohle. Die Reihenfolge der Adsorptionsgröße ist unabhängig von dem Absorbens. Bei Farbstoffen ist der Wert der Konst. $\frac{1}{n}$ durchgängig höher als bei anderen gelösten Stoffen. Basische Farbstoffe, d. h. ihre Salze, werden sowohl durch Kohle als Fasern gespalten, die Säure bleibt in der Lsg., die Farbbase wird adsorbiert. Dabei tritt aber offenbar eine Polymerisation derselben ein; denn einmal wird dieselbe von Wasser nicht gelöst, sondern nur von org. Lsg-mitteln und Säuren, und dann ähnelt der aus Neufuchsinlsg. adsorbierte Stoff in vieler Hinsicht der aus Fuchsin durch NaOH von Baeyer dargestellten polymeren Iminbase. Es entstehen so bei der Adsorption kolloide Adsorptionsverbb. Bei der Adsorption saurer Farbstoffe wurde keine analoge Spaltung beobachtet.

Ernest Lazuech[2] sieht dagegen den Färbevorgang als einen Lsg-vorgang an. Es sollen sich die flüssige Lsg. und die feste Lsg. (in der Faser) des Farbstoffes ins Gleichgewicht setzen. Da sämtliche Farbstoffe Elektrolyten sind, bestehen Diss-gleichgewichte, die durch Zusätze von Elektrolyten oder Stoffen, die in der Faser unlsl. sind,

1) Z. physik. Chem. **59**. 284 bis 312.
2) Rev. de chim. **10**. 433 bis 434.

Digitized by Google

geändert werden. Die Theorie des Vf. würde der Wittschen Lsg-theorie verwandt sein. Neuere Arbeiten, namentlich von Suida, Peter und vor allem Freundlich und Losev, haben aber dargetan, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen, sondern es sich bei den Färbevorgängen in der Hauptsache um Absorptionserscheinungen handelt.

Das zeigt auch eine weitere Arbeit von L. Pelet und L Grand Über die Fixierung einiger Farbstoffe durch mineralische Substanzen.[1] Die Vff. haben Farbstofflsgg. bestimmter Konzz. mit ebenfalls bestimmten Mengen eines festen Stoffes längere Zeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtes geschüttelt und dann abermals die Konz. der Lsg. bestimmt. Hiernach fanden sie, daß das Gleichgewicht bei bestimmter Temp. dem bekannten Adsorptionsgesetze $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ Genüge leistet. Sie kamen also zu demselben Resultate, zu dem Freundlich und Losev[2] durch Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Farbstofflsgg. und Tierkohle bezw. Faser gelangt sind. Sie setzen sich hiermit ausgesprochener Maßen in Widerspruch zu Suida.[3] Während dieser durch seine Versuche auf die Auffassung des Färbevorganges als einer chem. Rk. geführt wurde, sehen die Vff. nach ihren Befunden diesen als eine reine Oberflächenwirkung, also als Adsorption an. Hierzu muß bemerkt werden, daß Suida bei seinen Versuchen Farbstofflsg. und den auf sein Verhalten gegen Farbstoff zu untersuchenden Stoff zunächst zusammenbrachte, dann aber letzteren so lange mit dem Lsg-mittel auswusch, bis kein Farbstoff mehr abgegeben wurde. Hierbei zeigte es sich, daß von Kieselsäure und sauren Silikaten nur basische Farbstoffe aufgenommen werden bezw. deren Salze so zersetzt werden, daß die Farbstoffbase aufgenommen, die gesamte Säure dagegen in der Flotte verbleibt, während saure Farbstoffe beim Waschen wieder vollkommen abgegeben werden, daß dagegen Basen wie z. B. Al_2O_3 umgekehrt nur von sauren Farbstoffen dauernd gefärbt werden. Dies und der Umstand, daß unabhängig von der Konz. der angewendeten Farbstofflsg. stets dieselbe Menge Farbstoff nach dem Auswaschen des Substrates auf diesem verbleibt, war der Grund zur Annahme einer chem. Rk. beim Färbevorgang. In der Tat finden auch Pelet und Grand, daß Methylenblau aus verd. Lsgg. von Tierkohle und Kieselsäure so gut wie vollkommen aufgenommen, dagegen von Aluminiumoxyd

1) Z. Koll. **2**. 41 bis 49.
2) Z. physik. Chem. **59**. 284 (1907).
3) Monatshefte Chem. **25**. 1107 (1904).

Digitized by Google

und Eisenoxyd nur sehr geringfügig adsorbiert wird. Es bleibt nur der eine Umstand ganz unerklärt, daß Pelet und Grand für die Adsorption von Kristallponceau durch Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3 den Wert Null finden, während Suida eine ausgezeichnete Fixierung dieses sauren Farbstoffes durch die genannten Kolloide konstatieren konnte: weder Wasser noch auch Alkohol entfernte den Farbstoff aus dem Substrat. Der Ref. möchte zu der Ansicht neigen, daß sich bei den Versuchen von Pelet und Grand chem. Reaktion und Adsorption ebenso übereinanderlagern, wie es bei den von van Bemmelen[1] untersuchten Absorptionen mit Substitution (Ackererde und Kieselsäure) der Fall ist. Suida hat dagegen nur die für den Färbevorgang allein maßgebende chem. Rk. untersucht, da er durch Auswaschen des Substrates die Adsorption rückgängig machte.

Die Aufnahme basischer Farbstoffe durch Wolle wird durch die Ggw. mehrwertiger Anionen (um so mehr, je höherwertig dieselben sind) begünstigt, durch mehrwertige Kationen herabgesetzt, umgekehrt wird Wolle durch saure Farbstoffe in erhöhtem Maße bei Ggw. mehrwertiger Kationen, dagegen viel weniger, in einem Falle sogar gar nicht, bei Anwesenheit mehrwertiger Anionen angefärbt. Dieser Befund von Pelet und Grand[2] steht im Einklange zu der bekannten Gesetzmäßigkeit, daß positive Hydrosole besonders durch mehrwertige Anionen, negative dagegen durch mehrwertige Kationen gefällt werden.

Glaßner und Suida[3] haben sehr eingehende Versuche über die Aufnahme von Farbstoffen durch versch. Kohlensorten ausgeführt. Hierbei hat sich ergeben, daß aus Vegetabilien, wie Holz, Zucker, stammende Kohle sowie Spodium und Schwemmkohle, aber ebenso auch Leim- und Wollkohle nur sehr wenig Farbstoff aus deren Lsgg. aufnehmen. Knochen-, Blut- und Tierkohle dagegen nehmen in viel bedeutender Menge Farbstoffe auf, wobei die Konz. der Farbstofflsgg. ohne nennenswerten Einfluß auf die absolute Menge des aufgenommenen Farbstoffes ist. Einesteils hängt die aufgenommene Menge von der Natur des Farbstoffes ab, indem basische und allgemein hochkolloide Farbstoffe stärker aufgenommen werden als saure. Ebenso verhält sich auch der Ruß, welcher aber im ganzen nur viel geringere Mengen Farbstoff aufzunehmen imstande ist. Ein Zusatz von Kochsalz erhöht im allgemeinen die Farbstoffaufnahme, nur bei

1) Berl. Ber. **11**. 2228; J. pr. Chem. **23**. 324 bis 349, 379 bis 395; Z. anorg. Chem. **23**. 321 bis 372; Landwirtsch. Versuchsstat. **21**. 135 bis 191, **23**. 265 bis 303, **35**. 69 bis 136.

2) Z. Koll. **2**. 83 bis 84. 3) Ann. Chem. **357**. 95 bis 128.

Digitized by Google

Methylenblau wird sie herabgesetzt. Auskochen der stark Farbstoff aufnehmenden Kohlen mit Natronlauge und Auswaschen derselben, bis keine alkalische Rk. des Waschwassers mehr nachzuweisen ist, erhöht den Aschengehalt und befördert die Aufnahmefähigkeit für basische Farbstoffe, setzt aber die für saure Farbstoffe herab. Wird nach der NaOH-Behandlung mit Salzsäure ausgekocht und gewaschen, so zeigt sich der Aschengehalt auf ein Minimum herabgesetzt, die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe ist aber auf den Betrag der unbehandelten Kohle zurückgekehrt. Auskochen der Kohle mit verd. Schwefelsäure setzt den Aschengehalt derselben nur wenig herab und erhöht nur das Aufnahmevermögen für saure Farbstoffe und Farbsäuren. Bei der Aufnahme von basischen Farbstoffen durch animalische Kohle bleibt das Säureion vollkommen in der Lsg. Die Lsg. reagiert aber nicht sauer, es ist also ein Bestandteil der Kohle an die Lsg. abgegeben worden. Die Farbbase läßt sich aus der Kohle durch org. Mittel nur teilweise extrahieren, die gewonnene Lsg. gibt auf Säurezusatz die ursprüngliche Farbstofflsg. Aufgenommene saure Farbstoffe lassen sich nur durch konz. Schwefelsäure zum Teil abziehen, werden aber von der Kohle beim Verd. der Lsg. mit Wasser sofort wieder restlos aufgenommen. Durch Behandlung von animalischer Kohle mit konz. Schwefelsäure geht zwar eine org. Substanz in Lsg., die durch Wasser wieder ausgefällt wird, die Aufnahmefähigkeit der Kohle ist aber durch diese Behandlung nicht geändert und die org. Substanz zeigt kein großes Aufnahmevermögen für Farbstoffe. Für ein großes Aufnahmevermögen von Kohlen ist maßgebend hauptsächlich ein Stickstoffgehalt im Verein mit einem beträchtlichen Aschengehalt. Offenbar sind es polymere Cyanverbb., die das Aufnahmevermögen bedingen; denn solche Verbb. besitzen dasselbe in reinem Zustande in ausgesprochenem Maße, und außerdem ist es möglich; eine stickstoffhaltige wenig aufnahmefähige Kohle (Leim-, Wollkohle) durch Glühen mit Pottasche, also durch Einverleibung von Cyanverbb. in eine Kohle mit großem Aufnahmevermögen umzuwandeln. Ferner sind käufliche, nachweislich aus Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation durch Eintragen derselben in glühende Pottasche gewonnene Kohlen die wirksamsten für Aufnahme von Farbstoffen.

Gegenüber den Einwendungen von Pelet und Grand hält Suida[1] durch neuerliche Versuche gestützt seine Ansicht aufrecht, daß Kieselsäure auch im geglühten Zustande nur von basischen

1) Z. Farb- und Textil-Chem. **6**. 365 bis 367.

Digitized by Google

Farbstoffen derart angefärbt wird, daß der Farbstoff auch beim Kochen mit Wasser nicht abgegeben wir. Saure Farbstoffe färben in diesem Sinne Kieselsäure nicht an. Quarz wird überhaupt nicht gefärbt. Daraus schließt mit Recht Suida, daß nur solche SiO_2-Präparate gefärbt werden, die Wasser aufzunehmen imstande sind. Dann macht er aber die Hydroxylgruppen für das Zustandekommen der Färbung mit basischen Farbstoffen verantwortlich und führt als Beweis an, daß Kieselgallerte mit solchen Farbstoffen zusammengebracht ziemlich bedeutende Mengen von SiO_2 an die Lsg. abgibt, die beim Eindampfen schließlich zu einer gefärbten Gallerte erstarrt. Demnach sieht er offenbar diesen Färbeprozeß als einen chem. Vorgang an. Demgegenüber muß auf die Arbeiten von Buxton und Teague[1] verwiesen werden, aus denen die vollkommene Analogie des Verhaltens von Farbstoffen gegeneinander sowohl als gegen Hydrosole und Suspensionen mit der Einwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosole aufeinander hervorgeht.

Verhalten der Gelatine und Gerberei.

Rohloff und Shinjo[2] haben die Grenze zwischen dem festen und flüssigen Zustande von Gelatinelsgg. durch Bestimmung der Elastizitätskonstt. in Abhängigkeit von der Zeit und dann von der Konz. der Lsgg. zu bestimmen versucht. Es hat sich gezeigt, daß die Elastizitätskonst. um so schneller und zu um so höheren Werten ansteigt, je konz. die Lsg. ist (untersuchte Maximalkonz. 0,6%, Minimalkonz. 0,2%). Die Hauptursache ist wohl in einer zeitlichen Veränderung des Zustandes der Gelatinelsg. zu suchen. Die Form und Lage der Kurven, welche die Abhängigkeit der Elastizitätskonstt. von der Konz. der Gelatinelsgg. darstellt, deutet daraufhin, daß Lsgg. von einem Gehalte von 0,18% an Gelatine überhaupt nicht mehr erstarren. Über die Herkunft und die Reinheit der verwendeten Gelatine ist keine Angabe gemacht worden.

Im Anschlusse an diese Arbeit hat Reiger[3] Betrachtungen über die Elastizität von Gelatinelsgg. und eine Methode zur Bestimmung der Koagulationsgeschw. angestellt. Diese Methode beruht auf der Bestimmung der zeitlichen Änderung des Elastizitätsmoduls, welcher nach einer statischen oder einer dynamischen Methode ermittelt werden kann. Die flüssige Gelatinelsg. besitzt (scheinbar) keine Elastizität, dieselbe wächst aber und nähert sich, allerdings in

1) Z. physik. Chem. **57**, **60** und **72**.
2) Physik. Z. **8**. 442 bis 448.
3) Ib. Z. **8**. 537 bis 541.

Digitized by Google

unendlich langer Zeit, einem Grenzwerte. Ob die Koagulation eine mono- oder bimol. oder eine unvollständig verlaufende monomol. Rk. ist, ist noch nicht erwiesen. Für eine koagulierte Gelatinelsg. ergibt die statische Methode viel kleinere Werte als die dynamische, wobei wohl Nachwirkungserscheinungen eine Rolle spielen dürften. Bei unvollkommen koagulierten Gelatinelsgg., die mit Hilfe der dynamischen Methode untersucht wurden, läßt sich die gewöhnliche Theorie gedämpfter Schwingungen nicht anwenden, da das Dämpfungsverhältnis (log. Dekrement) mit zunehmender Amplitude abnimmt, während die Schwingungsdauer zunimmt. Es lassen sich aber gerade nach dieser Methode starke elastische Nachwirkungserscheinungen messend verfolgen. Die Tatsache, daß koagulierte Gelatinelsgg. sich wie vollkommen elastische Medien verhalten, spricht dafür, daß man dieselben als feste Körper aufzufassen hat. Endlich gibt auch die dynamische Methode ein Mittel an die Hand, auch an zähen Fll. eine Gestaltselastizität nachzuweisen.

Über die Wissenschaft der Lederbereitung stellte F. Kopecky[1] allgemeine Betrachtungen an. Die Hautsubstanz ergibt nach Procter mit Säure sowohl als mit Alkalien chem. Verbb., die weniger lsl. in Wasser als die Hautsubstanz selbst sind. Die Lsl. der Hautsubstanz schiebt der Vf. auf den Einfluß von Bakterien, der auch durch das Auftreten der Zers-produkte, wie Amine, H_2S und NH_3 bestätigt wird. Das Gerben betrachtet der Vf. als einen rein physik. Vorgang. Es ist bei allen Gerbeverfahren die Entstehung des Leders nichts anderes als ein Überziehen der Hautfaser mit dem Gerbmittel, bestehe dasselbe aus basischen Salzen oder Oxyden, die sehr schwer lsl. sind (je kleinere Lsl. dieselben besitzen, um so bessere Gerbmaterialien sind sie), oder org. Säuren, oder Öl und Fett, oder endlich Anilinfarbstoffen (Zacharias). Bei der Formaldehydgerbung schiebt Vf. die eigentliche Gerbung auf Emulsionierung des in der Haut enthaltenen Fettes durch den Formaldehyd und Bildung eines gleichmäßigen Fettüberzuges wie bei der Sämischlederbereitung. Doch muß hier auch auf die Unlöslichmachung des fettfreien Leimes durch Formaldehyd Rücksicht genommen werden.

Glücksmann[2] spricht in einem Aufsatze über das Tannin auch eine bemerkenswerte Ansicht über den Gerbevorgang aus, die ihn in vollkommene Analogie zum Färbeprozesse stellt. Es gibt bekanntlich substantive, direkt färbende und adjektive, erst mit Hilfe einer

1) Collegium **1907**. 273 bis 276.
2) Ib. **1907**. 282ff.

Digitized by Google

Beize färbende Farbstoffe. Ebenso verhält sich derselbe Farbstoff einer Faser gegenüber als substantiver, einer anderen dagegen als adjektiver Farbstoff. Das gleiche gilt für Gerbstoffe. Viele Gerbstoffe gerben die Haut direkt, andere Substanzen dagegen nicht. Zu den letzteren gehören Phenole und auch Tannin. Sie können aber die Haut unter Mitwirkung anderer Substanzen, z. B. des Formaldehydes, ebenfalls gerben. Es entstehen dann den Farblacken analoge Gerblacke. Solche Gerblacke liegen offenbar auch in den sogenannten Phlobaphenen vor, in der Rinde enthaltenen, wasserunlsl., dunkel gefärbten Substanzen. Je mehr Phlobaphene die Rinde enthält, um so mehr ist der Gerbstoffgehalt derselben reduziert. Der Vf. schlägt ein Formaldehydhautpulver zur Bestimmung des Gerbstoffes in Gerbmaterialien vor, um auch die adjektiven Gerbstoffe, die im Vereine mit anderen Stoffen des Gerbmateriales oder auch der geschwellten Blöse gerbend wirken, aber bei den bisher üblichen analytischen Methoden dem Analytiker entgehen, mitzubestimmen.

Um zu ermitteln, ob auch die Gelatine, wie alle Kolloide, einer zeitlichen Änderung ihres Verhaltens unterworfen ist, stellte Earp[1] eine durch Erhitzung auf 100° während 2 Stunden sterilisierte Lsg. von Gelatine her und untersuchte diese Lsg. in gewissen Zeitintervallen auf ihr Verhalten beim Vermischen mit kaltem Wasser. Während in den ersten 3 Tagen dieselbe noch ganz mischbar mit kaltem Wasser ist, wird sie es nach längerer Zeit (6 Tage) immer weniger. Alkalien beschleunigen diese Zeitwirkung. Säuren sind ohne Wirkung. Frische Gelatinelsg. nimmt bedeutend mehr Tannin auf als gealterte. Hautpulver nimmt noch weniger Tannin auf, ein Zeichen, daß hier die Gelatine noch weiter durch Alter verändert ist.

Zur Bestimmung von gelöster Hautsubstanz in Aschen- und Gerbebrühen benutzt Earp[2] die Ausfällung derselben mit Lsgg. von Chromalaun resp. essigsaurem Blei. Es ist dies eine reine Kolloidfällung. Der gebildete Niederschlag muß besonders sorgfältig und vorsichtig gewaschen werden, damit er sich nicht stark zusammenzieht und das Filter verstopft. Durch eine Stickstoffbestimmung im Niederschlag ergibt sich dann die Menge der gelösten Hautsubstanz.

R. Abegg und P. von Schroeder[3] liefern Beiträge zur Kenntnis der Gelatinegerbung. Durch Einwirkung von Formaldehyd wird der Schmelzpunkt von Gelatine, der bei wassergesättigtem

1) Collegium **1907**. 379 bis 382.
2) Ib. **1907**. 412 bis 414.
3) Z. Koll. **2**. 85 bis 87.

Digitized by Google

Zustande derselben bei 36° liegt, bis 48° erhöht, und zwar wird dieses Maximum des Schmelzpunktes in Zeiten erreicht, die direkt proportional der Konz. der Formaldehydlsg. sind. Nur bei sehr kleinen Konzz. bleibt die Gerbwirkung, wenn man dieselbe als proportional der Schmelzpunktserhöhung betrachtet, hinter der erwarteten zurück. Es erscheint demnach die Formaldehydgerbung als eine chem. Rk. erster Ordnung, bei der die Konz. der heterogenen Phase, der Gelatine, konstant ist. Ein Zusatz von Alkali ändert an dieser Gesetzmäßigkeit nichts. Salze, auch Alaune, mit Ausnahme von Eisenammoniumalaun, der mit oder ohne Sodavorbad eine harte spröde Gelatine erzeugt, erniedrigen den Schmelzpunkt der Gelatine. Jedoch tritt bei den Alaunen Gerbung ein, die sich dadurch geltend macht, daß beim Auswaschen der Gelatine zunächst der Schmelzpunkt über den der unbehandelten Gelatine heraufrückt und dann erst nach und nach auf 36° sinkt. Durch Zusatz von Formalin wird die innere Reibung sehr verdünnter Gelatinelsgg. im Laufe der Zeit herabgemindert. Zusatz von Alaun erhöht, von Kaliumbichromat erniedrigt die Viskosität der Gelatinelsg., ohne daß eine Zeitwirkung hervorträte.

Zur Untersuchung über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine hat Lüppo-Cramer[1] die Einwirkung versch. Salze auf Gelatinelsgg. und Gelatineschichten, die auf Glas aufgegossen waren, untersucht. Dabei zeigte es sich, daß Ferrisalze stärkere Gelatinelsgg. koagulieren unter Dunkelfärbung, die auf hydrolytische Spaltung der Salze durch die Gelatine hindeutet. Verd. Gelatinelsgg. flocken nicht, werden aber auch dunkler gefärbt. Gelatineschichten werden gehärtet. Doch tritt die Härtung nicht ein bei Ggw. von Alkalien und eine schon durch Ferrisalze bewirkte Härtung wird durch nachträgliche Behandlung der Schicht mit Alkalien und Alkalisalzen der Oxal- und Zitronensäure wieder beseitigt. Größere Konzz. von Ferrisalzen koagulieren und erhöhen den Schmelzpunkt der Gelatine nicht entsprechend ihrer viel geringeren hydrolytischen Spaltung. Wie die Ferrisalze verhalten sich die Aluminiumsalze. Auch Chromalaun schließt sich an, nur ist die Gerbung der Gelatine durch diesen beständiger gegen Citrate und Oxalate. Auch nach langem Auswaschen der gegerbten Schichten sind außer den durch Hydrolyse entstandenen Hydroxyden in der Schicht meist auch die Anionen der Salze nachweisbar. Auch eine ganze Reihe anderer Salze, z. B. Cuprisalze, Silbersalze, Alkalien, werden von Gelatine festgehalten, wenn sie auch nicht gerbend wirken. Stark gerben wiederum Uranyl-

1) Z. Koll. **1**. 353 bis 364.

Digitized by Google

salze, vor allem Goldchlorid, Ceroxydsalze. Auch merkwürdige Zerss. übt die Gelatine aus, so auf Ferrirhodanid, Ferriferricyanid, die entfärbt, bezw. gefärbt werden. Kolloide Ferro- und Ferricyanide geben in Gelatinelsg. Myelinformen und gerben dabei stark die Gelatine. Umkehrbare Gerbung entsteht auch durch saures Fixierbad. Zum Schlusse weist der Vf. darauf hin, daß KBr Gelatine löst; die Lsg. wird durch Säuren gefällt. Auch NH_4SCN, NaCl, $NaNO_3$ lösen Gelatine. Gelatinelsg. wird gefällt durch Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$.

Auch eine ganze Reihe von kolloiden Metalloxyden ist imstande die Gelatine zu gerben, aber nur dann, wenn kein freies Alkali zugegen ist, welches die Gerbung wieder aufhebt. Lüppo-Cramer[1] hat die Prüfung deshalb so vorgenommen, daß er die Gelatinelsg. mit Natronlauge versetzte, die Mischung auf Glasplatten erstarren ließ und die entstandene Schicht in der entsprechenden Metallsalzlsg. badete. Die untersuchten Oxyde waren die des Silbers, Quecksilbers, Kupfers (des Eisenoxyduls unter gewissen Bedingungen) und das durch Ammonpersulfat gebildete Silberperoxyd. Die Silberoxyde geben dabei eine so feste Adsorptionsverb. mit Gelatine, daß dieselbe nicht einmal durch Thiosulfat zerstört wird. Wie Gelatine gibt auch Gummiarabikum und Eiweiß mit den genannten Oxyden unlsl. Adsorptionsverbb., doch ist die festeste beim Eiweiß die mit Silberoxyd, so daß nicht einmal Salpetersäure alles Silber aus derselben zu entfernen vermag, während die Cuprioxydeiweißadsorptionsverb. schon durch Ammoniak und Kaliumoxalat zerstört wird.

Anwendungen auf photographische Probleme.

Es ist bekannt, daß in Gelatine gewisse slsl. Salze bei ihrer Bildung sich nicht sichtbar ausscheiden, sondern kolloid gelöst bleiben. Hierzu gehören auch die Halogensilberverbb. Lüppo-Cramer[2] hat nun feststellen können, daß die Emulsionen, die klar durchsichtig erscheinen, durch Elektrolytwirkung trübe werden. Namentlich solche Elektrolyte, die das Halogensilber zu lösen vermögen, üben besonders stark diese Wirkung aus, die in einer Kornvergrößerung besteht. Diese Kornvergrößerung geht unter sonst gleichen Umständen um so schneller vor sich, je feiner das Korn zunächst ist (Lippmannsche kornlose Emulsion). Gerbung der Gelatine und Trocknung der Schicht verzögern oder verhindern ganz die Kornvergrößerung. Die Beständigkeit der Halogensilberemulsionen gegen diesen Elektrolyteinfluß

1) Z. Koll. 2. 171 bis 173.
2) Ib. 1. 165 bis 167 und 206 bis 210.

Digitized by Google

nimmt ab in der Reihenfolge AgJ, AgBr, AgCl. Jedoch muß der sogenannte Reifungsprozeß der Emulsionsplatten ein komplizierterer Prozeß sein. Allerdings wird das Halogensilber um so leichter, auch ohne daß es belichtet wurde, reduziert, je größer sein Korn wird (Schleierbildung). Ferner hat der Vf. die Schutzwirkung versch. kolloider Bindemittel gegen die Reifung des AgBr durch Elektrolyte untersucht. Die größte Schutzwirkung hat Eiweiß und durch Bakterien verflüssigte Gelatine, die geringste Dextrin. Gemischte Schutzkolloide addieren nicht ihre Schutzwirkung, sondern die resultierende Schutzwirkung liegt in der Mitte zwischen den Komponenten. Der Vf. stimmt der Ansicht Zsigmondys bei, welcher die Schutzwirkung einer Umhüllung der suspendierten Teilchen durch das Schutzkolloid zuschreibt. Dabei ist die Schutzwirkung desselben Schutzkolloids versch. Kolloiden gegenüber versch. Mit der Schutzwirkung dem AgBr gegenüber geht eine Verringerung der Reduktionsgschw. durch Entwickler Hand in Hand.

Kollodium besitzt eine viel geringere Schutzwirkung als Gelatine.

Höchst interessante Ergebnisse konnte Lüppo-Cramer durch seine Untersuchungen über das Verhalten von Farbstoffen gegen die Hydrosole der Silberhalogenide[1] registrieren. Der Vf. fand, daß eine Lsg. von Erythrosin das Hydrosol des AgBr und AgCl noch viel intensiver gegen Elektrolytfällung schützt als Gelatine. Dem AgJ gegenüber äußert sich die Schutzwirkung in viel geringerem Maße. Andere Eosinfarbstoffe verhalten sich ähnlich. Der eosinähnliche, aber basische Farbstoff Tetramethylrhodaminmethylester dagegen übt keine Schutzwirkung aus. Pinachrom und Isochinolinrot fällen umgekehrt AgBr als stark gefärbten Niederschlag aus Bei der Anfärbung ändert sich meist die Nuance des Farbstoffes. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit der oft gefundenen Tatsache, daß entgegengesetzt geladene Hydrosole einander ausfällen, wenn sie in geeigneten Mengen zusammentreffen. Endlich fand der Vf., daß das Erythrosin einer kornlosen AgBr-Gelatineemulsion zugesetzt, diese vollkommen vor der Reifung durch NH_3 schützt.

Das latente photographische Bild betrachtet Lüppo-Cramer[2] als Kolloidverb. und bringt es in nahe Beziehung zu den Carey Leaschen Photohaloiden des Silbers. Diese betrachtete Carey Lea[1] als lackartige Gemische von Silberhaloid mit einem Subhaloid. Indessen konnte der Vf. zeigen, daß die Eigenschaften der Photohaloide

1) Z. Koll. **1**. 227 bis 229.
2) Ib. **2**. 103 bis 108 und 135 bis 138.

Digitized by Google

sich auch vollkommen durch die Annahme erklären lassen, daß dieselben Adsorptionsverbb. der normalen Haloide mit metallischem Silber sind. Denn gewöhnliches graues Silber gibt mit Silberhaloiden in Gelform auch bei langem Kochen kein Photohaloid. HNO_3 löst alles Silber und läßt reines Halogensilber zurück. Dagegen entstehen solche wenn man das Hydrosol des Silbers, sei es in flüssigem oder in festem Zustand, verwendet und das Produkt mit Salpetersäure behandelt. Aber auch hier ist die Entstehung nur dann gewährleistet, wenn das normale Haloid in Gelform vorliegt. Sind normales Haloid und Silber als flüssige Hydrosole zugegen, so löst HNO_3 alles Silber auf und hinterläßt reines Halogensilber. Fällt man aber vorher durch eine Elektrolytlsg. das Gel, so löst HNO_3 nicht mehr alles Silber, sondern bildet ein Photohaloid. Hierbei ist das Bromid noch leichter vollkommen auszubleichen als das Chlorid. Ganz die gleichen Erscheinungen treten nun auf, wenn man das Silber dem Haloid nicht von vornherein beimischt, sondern durch Reduktion entweder durch das Licht oder chem. Reagenzien erzeugt. Ja, es ist sogar möglich, durch Natriumhypophosphit ein latentes Bild zu erzeugen, welches sich ebenso wie ein durch das Licht entstandenes latentes Bild übertragen läßt. Die Auffassung des latenten Bildes und der Photohaloide als Adsorptionsverbb. von normalem Silberhaloid mit Silber erhält endlich noch eine feste Stütze durch die Möglichkeit der Gewinnung anderer Adsorptionsverbb. von Silberhaloiden. So adsorbiert aus Eisenchloridlsgg. entstehendes Chlorsilber Fe_2O_3, und zwar um so mehr, je stärker hydrolysiert die Eisenchloridlsg. ist. Fe_2O_3 läßt sich auch durch verd. Säuren nicht entfernen. Auch Gold kann AgCl adsorbieren. Wenn man Goldhydrosol mit dem Hydrosol des AgCl mischt und das Gemisch durch H_2SO_4 fällt, so entsteht ein graublauer Niederschlag, aus dem durch verd. Königswasser nur ein Teil des Goldes selbst bei 70 bis 80° herausgelöst wird.

Darstellung kolloider Elemente und deren Gesetzmäßigkeiten.

Eine umfangreiche Abhandlung von The Svedberg[1]: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösgg., behandelt zunächst kurz die Prinzipien der Darst. kolloider Elemente, dann werden die von Svedberg ausgearbeiteten elektrischen Zerstäubungsmethoden beschrieben.[2] Quantitative Messungen des Zusammenhanges der Kolloidbildung (ermittelt

1) Nova acta regiae societatis scientiorum Upsaliensis [4] **2**, Nr. 1, S. 1 bis 160.

2) Berl. Ber. **38**. 3616 (1905), **39**. 1705 (1906).

Digitized by Google

durch die Gewichtsabnahme der Elektroden) mit der effektiven Stromstärke haben ergeben, daß die Kolloidbildung zunächst bei kleiner effektiver Stromstärke und oszillatorischer Entladung proportional mit dieser, dann aber langsamer wächst, um sich schließlich asymptotisch einem endlichen Grenzwerte zu nähern. Bei gleichen Stromstärken nimmt die Kolloidbildung mit steigender Kapazität (parallel geschaltete Leydener Flaschen mit veränderlicher Belegung) und zunehmender Dämpfung (bei intermittierenden Strömen) ab, mit steigender Selbstinduktion dagegen zu. Mit zunehmender Funkenlänge nimmt die Zerstäubung ab. Diese Gesetze gelten sowohl für Gleichstrom als für oszillatorische Entladung. Von der größten Bedeutung für die Kolloidbildung durch elektrische Zerstäubung ist die Zers. des Dispersionsmittels. Diese nimmt zwar bei beiden Entladungsformen mit steigender Funkenlänge zu, aber bei Gleichstromlichtbogen ganz unverhältnismäßig viel stärker als bei oszillatorischer Entladung. Hierin liegt auch der Haupthinderungsgrund für die Verwendung von Gleichstrom zur elektrischen Kolloidsynthese. Ferner verkleinert sich die Zers. mit steigender Kapazität, sie wächst dagegen mit steigender Dämpfung und steigender Selbstinduktion. Auch von der Natur des Elektrodenmaterials ist die Zers. des Dispersionsmittels abhängig, so zwar, daß die positiven Elemente viel stärkere Zers. hervorrufen wie die negativen, auch dann, wenn die letzteren starke Katalysatoren sind.

Svedberg hat dann gefunden, daß die Zerstäubbarkeit der Elemente in den Vertikalreihen des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht und zwar viel rascher als dieses steigt. Sodann wird die Herstellung der Sole von Alkali- und Erdalkalimetallen beschrieben. Für diese, die in besonderen Apparaten hergestellt werden, eignet sich besonders gut reiner Äthyläther als Dispersionsmittel, jedoch hat Svedberg auch Pentan und flüssiges Methan verwendet.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Stabilitätsbedingungen der Elementarsole, die hauptsächlich an dem Ätherosol des Platins studiert wurden. Bei Hydrosolen gelten die von Hardy, Bredig, Billitzer, Lottermoser aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten, die in der Hauptsache durch Ionenwirkungen gegeben sind. Bei nicht ionisierend wirkenden Dispersionsmitteln kommen dagegen andere Gesichtspunkte in Betracht. Es sind kritische Tempp. der Beständigkeit zu erkennen. Hier gilt das Gesetz der kleinen Zusätze. Mit wachsendem Zusatz rückt die kritische Temp. in die Höhe, derselbe wirkt also stabilisierend. In einem absolut reinen Lsg-mittel

Digitized by Google

läßt sich durch Zerstäubung auch bei sehr tiefen Tempp. kein Metallsol herstellen. In einem Falle war aber auch ein Maximum der Beständigkeit zu erkennen, so daß schließlich mit wachsendem Zusatz die kritische Temp. wieder sinkt.

Bei Bestimmung der Konstt. der Brownschen Mol-bewegung hat sich ergeben, daß die Amplitude dieser Bewegung abhängig von der Viskosität der Fl. ist derart, daß sie sich mit steigender Viskosität dem Werte Null nähert. Dagegen ist die Bewegung vollkommen unabhängig von der elektrischen Ladung der Teilchen. Es geht dies daraus hervor, daß die Amplitude denselben Wert behielt, gleichgültig ob die Teilchen im elektrischen Spannungsgefälle nach der Anode wanderten, oder diese Wanderung durch geringen Elektrolytzusatz ($Al_2(SO_4)_3$ bei Platin) ganz aufhörte oder durch erhöhten Elektrolytzusatz nach der entgegengesetzten Richtung, also der Kathode, vor sich ging. Die für die Brownsche Bewegung von Svedberg ermittelten Werte beweisen glänzend, soweit die Genauigkeit der überaus schwierigen Bestimmungen es gestattet, die Gültigkeit der kinetischen Theorie für dieselbe.

Nach Lothar Wöhlers Untersuchungen[1] ist die braune bis schwarze Färbung, die beim Zusatz von Zinnchlorürlsgg. zu Lsgg. von Platinchlorid entsteht, nichts anderes als ein Hydrosol des Platinzinnsäurepurpurs, also ein Analogon des Goldpurpurs. Denn beim Verdünnen der Lsg. mit Wasser fällt ein schokoladebrauner, amorpher Niederschlag aus, der feucht in verd. Säuren und Alkalien mit roter Farbe lsl. ist. Aus den gefärbten Fll. diffundiert die Färbung nicht durch Membranen. Der Übergang der Farbe von Rot in Schwarz ist offenbar ein gleicher Vorgang wie die Umwandlung des roten Goldhydrosoles in blaues. Die durch $SnCl_2$ entstehende Färbung läßt sich durch Äther und Essigäther ausschütteln, und diese Fll. hinterlassen beim Verdunsten rote, gelatinöse, in Wasser lösliche Massen. Durch Reduktion einer Platinchloridlsg. mit ätherischer Phosphorlsg. bei Anwesenheit von Gelatine erhielt der Vf. ebenfalls ein blutrotes Metallhydrosol, dessen Absorptionsspektrum mit dem des Hydrosoles, welches mit Hilfe von $SnCl_2$ dargestellt wurde, vollkommen identisch ist. Die Lsl. des mit $SnCl_2$ erhaltenen Hydrosoles in Äther oder Essigester rührt nach Ansicht des Vf. daher, daß das als Schutzkolloid fungierende $SnCl_4$ oder $SnCl_3OH$ in den genannten Lsgsmitteln löslich ist. Übrigens hebt das Schutzkolloid die katalytische Wirkung des Pt dem H_2O_2 gegenüber vollkommen auf. Verwendet

1) Z. Koll. 2. Suppl.-Heft III.

Digitized by Google

man $SnBr_2$ als Reduktionsmittel, so tritt nur in der Kälte Rotfärbung auf, beim Erhitzen verschwindet sie, erscheint aber bei abermaligem Abkühlen wieder. Es handelt sich also um eine umkehrbare Rk.

Nach Paal und Amberger[1] wird Osmiumtetroxyd weder von Hydrazinhydrat und Formaldehyd noch durch Alkohol zu Osmium reduziert, Alkohol erzeugt aber eine schwarzblaue Fl., die das Hydrosol eines niederen Oxydes enthält, und nach einiger Zeit von selbst, schneller beim Erhitzen blauschwarzes Gel in Flocken abscheidet.

Dagegen haben diese Forscher[2] mit Hilfe der Schutzkolloide: protalbinsaures bezw. lysalbinsaures Natrium zunächst Osmiumtetroxyd mit Hydrazinhydrat zu kolloidem niederen Oxyd reduziert, die erhaltenen Hydrosole durch Dialyse gereinigt, auf bekannte Weise in feste Form übergeführt und so bei 30 bis 40° durch Wasserstoff oder Aluminium in festes kolloides elementares Osmium verwandelt. Das Präparat, welches naturgemäß noch die genannten Schutzkolloide enthält, ist bei Luftabschluß so beständig, daß es noch nach Jahren in (namentlich NH_3-haltigem) Wasser fast vollkommen zu einem tiefschwarzen Hydrosole löslich ist. Bei Luftzutritt dagegen oxydiert es sich sehr schnell bis zum Tetroxyd.

Auch die katalytische Wirksamkeit der kolloiden Platinmetalle wurde von Paal mit Amberger[3] und Gerum[4] untersucht. Da diese Versuche aber ausschließlich reaktionskinetisches bezw. org.-präparatives Interesse beanspruchen, sei hier nur darauf hingewiesen.

L. Vanino hat zum Teil mit Paul Leidler[5] die Einwirkung der verschiedensten Zuckerarten auf verd. Aurichlorwasserstoff- und Natriumgoldchloridlsg. meist bei neutraler, alkalischer und saurer Rk. der Lsg. untersucht, und konnte feststellen, daß es mit allen untersuchten Zuckerarten gelingt, ein mehr oder weniger getrübtes Hydrosol von roter bis blauer Farbe zu gewinnen. Die rote Farbe ist am besten mit möglichst wenig Goldlsg. zu erhalten. Die Reduktion wird durch Belichtung beschleunigt. Besondere für die Kolloidchemie wichtige Gesetzmäßigkeiten sind aus der Arbeit nicht zu berichten. Es zeigt dieselbe nur wieder, daß jedes Reduktionsmittel zur Gewinnung von Goldhydrosolen geeignet ist, wenn dasselbe unter richtigen Verhältnissen angewendet wird.

Schade[6] beschreibt ein von der Firma „von Heyden“ für medizinische Zwecke in den Handel gebrachtes Präparat von kolloidem

1) Berl. Ber. **40**. 1378 bis 1391.
2) Ib. **40**. 1392 bis 1403.
3) Berl. Ber. **40**. 2201 bis 2208.
4) Ib. **40**. 2209 bis 2220.
5) Z. Koll. **2**. 51 bis 53 und Suppl.-Heft XXIII bis XXVII.
6) Ib. **2**, Suppl.-Heft XXVIII.

Digitized by Google

Schwefel. Dasselbe ist ein grauweißes, in Wasser lsl., in Alkohol, Äther, Aceton unlsl. Pulver. Die Lsg. wird durch eine Konz. von 0,9 % an NaCl nicht gefällt, höhere Salzkonzz. erzeugen Niederschläge, die in Wasser wieder lsl. sind. Schwermetall- und Erdalkalisalze erzeugen in Wasser unlsl. Niederschläge. Das Präparat enthält 80 % S und 20% Eiweißsubstanz, welche als Schutzkolloid fungiert.

Wenn eine Lsg. von Arsenchlorid in absolutem Alkohol langsam in eine auf — 15° abgekühlte alkoholische Lsg. von unterphosphoriger Säure gebracht wird,[1] so entsteht unter mäßiger Tempsteigerung z. B. bis auf 0° ein brauner Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet selbst nach längerem Aufbewahren im Vakuum (höchstens 2 Monate) in verd. Alkalilauge mit brauner Farbe zu einem in der Durchsicht klaren, in der Aufsicht getrübt erscheinenden Hydrosole lsl. ist. Das Hydrosol gibt mit starkem Alkali und Alkohol Niederschläge, die in Wasser lsl. sind. Säuren erzeugen dagegen das irreversible Gel. Es ist nicht möglich, das Alkali vollkommen zu entfernen, ebenso kann man das Hydrosol nicht ganz von einem Gehalte an Phosphor, welcher beim Erhitzen des festen Produktes als Phosphorwasserstoff abgegeben wird, befreien. Das Hydrosol enthält Arsen im elementaren Zustande, welches sich bei Luftzutritt in der alkalischen Fl. langsam zu arsenigsaurem Salz oxydiert.

Zur Darst. der Hydro- und Organosole von HgS und CuS benutzte Lottermoser[2] wenig diss. Quecksilber- bezw. Kuprisalze von schwachen Säuren, z. B. $Hg(CN)_2$ bezw. Glykokollkupfer und Kupferacetessigester. Die Sole von HgS sind tiefbraun gefärbt und lassen sich sogar aus gesättigten $Hg(CN)_2$-Lsgg. als ölige Fll. gewinnen. Das Hydrosol des CuS ist, wenn es in der Kälte erzeugt wurde, ebenfalls braun, in der Wärme dagegen ist es tief olivgrün gefärbt. Der Farbenunterschied gibt sich selbstverständlich auch durch Unterschiede in den Absorptionsspektren zu erkennen. Die Teilchen sind um so größer, je konz. die verwendeten Lsgg. sind, und je höher deren Temp. ist. Das braune CuS-Hydrosol zeigt im Ultramikroskop auch in starker Verd. nur einen nicht auflösbaren, schwachen Lichtkegel.

Die Schwefelwasserstoffällung wurde an neutralen und sauren Lsgg. von Zinksulfat von Glixelli[3] studiert und die Lsl. von Zinksulfid bei konstanter und wechselnder Schwefelwasserstoffkonz. in

1) C. r. **145**. 718 bis 720 (V. Auger).
2) J. pr. Chem. [2] **75**. 293 bis 306.
3) Z. anorg. Chem. **55**. 297 bis 320.

Digitized by Google

Schwefelsäure bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß β-ZnS in verd. Säuren etwa 4,6 mal so lsl. als α-ZnS ist. Diese Unterschiede sind offenbar auf die versch. Korngröße zurückzuführen, da β-ZnS leicht mit der Zeit in α-ZnS übergeht. Auch bestehen keine bestimmten Hydrate, vielmehr ist der Wassergehalt von den jeweilig herrschenden Umständen abhängig. β-ZnS absorbiert mehr Wasser als α-ZnS. Die beiden sind also nicht versch. Modifikationen des Zinksulfids. Aus sauren Lsgg. wird ZnS durch H_2S nicht sofort gefällt, sondern es bedarf einer Induktionszeit, welche mit zunehmendem Säuregehalt der Lsg. wächst. Auch sinkt die Fällungsgschw. stark mit zunehmendem Säuregehalt der Lsg. Offenbar kommt die Fällung nur zustande durch irreversible Zustandsänderungen des Rk-produktes. Durch versch. Katalysatoren (Gefäßwände, ZnS, CdS, CuS, SiO_2) wird die Fällungsgschw. erhöht. Die Trennung der Kationen der Schwefelwasserstoffgruppe von denen der Schwefelammoniumgruppe in saurer Lsg. durch H_2S kommt daher nur durch Bestehen der Induktionszeit für die Fällung von Zn, Ni und Co unter diesen Verhältnissen zustande. Co und Ni besitzen eine viel größere Induktionszeit als Zn, so daß hierdurch ebenfalls eine Trennung von Zn einerseits und Ni und Co andererseits in saurer Lsg. durch H_2S möglich ist. Auszustellen wäre nur, daß für die Gleichgewichtsberechnung die Gleichung $H_2S \rightleftarrows 2H^{\cdot} + S''$ Benutzung findet. Wenn man bedenkt, daß von Abegg und seinen Schülern schon in Lsgg. von Alkali- und Ammoniumsulfiden nur eine minimale S''-Konz. gefunden wurde, so kommt noch dazu bei Ggw. von Säure für die Diss. des Schwefelwasserstoffs sicher nichts anderes als $H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$ in Betracht.

Darstellung anderer kolloider Salze.

Ferner berichtet Lothar Wöhler über die Oxyde des Iridiums.[1] Die Oxyde des Iridiums treten oft in Form von allerdings unbeständigen Hydrosolen auf. So bildet das aus Lsgg. von Na_2IrCl_6 durch NaOH dargestellte IrO_2 nach vorübergehender Entstehung des farblosen Iridits eine violette bis blaue Fl., welche durch die ultramikroskopische Lichtabbeugung, durch die Wanderung im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode und die Unfähigkeit der färbenden Substanz, durch Membranen zu diffundieren, sich als Hydrosol erweist. Durch Elektrolyte wird ebenfalls blaues Gel gefällt, welches sich in verd. HCl mit blauer Farbe löst. Die Lsg. kann dialysiert werden, wandelt sich aber langsam in braungelbes

1) Z. Koll. 2, Suppl.-Heft I bis II.

Digitized by Google

$IrCl_6''$ um. Als Kolloid erweist sich das IrO_2 auch noch dadurch, daß der Dampfdruck des in demselben enthaltenen Wassers immer kleiner wird, je weniger Wasser dasselbe noch enthält, so daß die letzten Wasserspuren erst bei 700° abgegeben werden. Übrigens hängt auch die Farbe des Dioxyds vom Wassergehalte ab, da ein aus stark verd. Lsg. langsam gefälltes Oxyd schmutzigweiß erscheint, während bei schnellerer Bildung die Farbe über hellblau bis schwarzblau variiert. Auch das Oxyd Ir_2O_3 zeigt eine solche Farbenverschiedenheit von grünlichweiß bis schwarz. Es löst sich in verd. Säuren zu olivgrünen Fll., die wahrscheinlich Hydrosole sind, während konz. Säuren offenbar unter Salzbildung braunrote Lsgg. erzeugen.

Im Anschlusse an Arbeiten von Ruer[1] über die Zirkonsäure weist van Bemmelen[2] nach, daß gewöhnliche und Metazirkonsäure sich nur durch ihre Struktur voneinander unterscheiden, also nicht versch. chem. Individuen sind; denn der Wassergehalt ist ganz von der Vorgeschichte der Gele abhängig, ist aber bei ersterer stets höher als bei der Metazirkonsäure. Auch das Adsorptionsvermögen für Elektrolyte ist dementsprechend von versch. Größe bei den versch. Oxyden. Das Metazirkonchlorid ist ebenfalls nur eine Adsorptionsverb. des Metaoxydes mit HCl. Durch fortdauerndes Erwärmen mit Wasser wird die Struktur des Oxydes immer dichter, das Adsorptionsvermögen nimmt dementsprechend stetig ab und das Oxyd geht ins Metaoxyd über. Wenn das Oxyd vorsichtig bei 300° längere Zeit erhitzt wird, tritt das von Ruer bei schnellem Erhitzen desselben auf höhere Tempp. beobachtete Erglühen, welches dieser Forscher als den Übergang des Oxydes in ein anderes chem. Individuum, das Metaoxyd, angesehen hatte, nicht mehr ein.

Szilard[3] ist es gelungen, einige Oxyde in Hydrosole überzuführen. Wenn aus verd. Thorium- resp. Zirkoniumnitratlsgg. durch verd. Ammoniak gefälltes Thorium- resp. Zirkoniumoxyd mit Wasser fortgesetzt ausgewaschen und dekantiert wird, so setzen sich schließlich die Oxyde nicht mehr ab, sondern bilden eine milchartige Fl., in der Ammoniak auch nicht einmal in Spuren nachzuweisen ist. Szilard bezeichnet die Hydrosole als elektrolytfrei, da auf 100 g des Ausgangsmateriales ungefähr 0,5 hl Waschwasser verbraucht wurden. Indessen, wenn man bedenkt, wie hartnäckig Elektrolyte gerade von Oxyden festgehalten werden, erscheint dem Ref. gerade dieser Nachweis noch nicht einwandfrei vom Vf. erbracht worden

1) Z. anorg. Chem. **43**. 282 bis 303.
2) Ib. **49**. 125 bis 147.
3) J. chim.-phys. **5**. 488 bis 494.

Digitized by Google

zu sein. Die erhaltenen Hydrosole sind, gegen die Kohlensäure der Luft geschützt, haltbar, alle Elektrolyte fällen das Gel aus, selbst die Kohlensäure der Luft. Einige Hydrosole hat Szilard dann auf einem Wege, den vor ihm schon Arthur Müller[1] benutzt hat, erhalten, indem er die reinen Oxyde in wasserhaltiger Form (oft auch die auf die oben beschriebene Weise gewonnenen Oxydhydrosole) in die Lsg. ihrer Nitrate oder Chloride brachte, solange noch davon aufgenommen wurde. Er verwandelte so ThO_2 durch Erhitzen mit $Th(NO_3)_4$- und $ThCl_4$-Lsg., ZrO_2 durch $Zr(NO_3)_4$-Lsg. und UrO_3 durch $UrO_2(NO_3)_2$-Lsg. in reversible Hydrosole, die vollkommen klar auch im auffallenden Lichte und auch gegen kleine Elektrolytmengen beständig sind. Auch Hitze und Licht haben keinen koagulierenden Einfluß. Dagegen führt eine größere Menge des Oxydes, als die Nitrat- resp. Chloridlsg. aufzunehmen vermag, vollkommene Koagulation herbei. Dieses Gel löst sich nur schwierig oder gar nicht in neuen Mengen der Lsg. des peptisierenden Elektrolyten auf. Leider fehlen irgendwelche quantitative Angaben vollständig.

Weiter hat dann Szilard[2] gefunden, daß auch durch Hitze koaguliertes Eiereiweiß in rein ausgewaschenem Zustande, ja selbst Keratin in beträchtlicher Menge von Lsgg. von Thorium- resp. Uranylnitrat aufgenommen, also peptisiert werden. Die entstandenen Hydrosole zeigen weder die Rk. des Kations des peptisierenden Elektrolyten ($Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $UrO_2^{\cdot\cdot}$), noch die des Eiweißes resp. Keratins. Merkwürdigerweise können einige Arten von Bakterien in diesen Fll. leben, ja sogar wachsen. Eine mit seinem Oxyde oder Eiweiß gesättigte Lsg. des peptisierenden Elektrolyten hat seine Fähigkeit zu peptisieren vollkommen verloren.

In einer dritten Mitteilung[3] zeigt Szilard, daß die peptisierende Wirkung von den oben erwähnten Salzen nicht nur auf ihre Oxyde beschränkt ist, sondern daß diese auch andere Oxyde peptisieren können. Es ist hiermit ein großer Spielraum der Darst. von Hydrosolen gegeben. Es scheinen nun peptisierendes Kation und peptisiertes Oxyd im Hydrosol ganz versch. Funktionen auszuüben, denn es entstehen andere (isomere) Hydrosole, wenn man diese umtauscht. Bedingung für die Gewinnung dieser „heterogenen“ Hydrosole ist nur, daß die Oxyde in höchst gereinigter Form als „elektrolytfreie“ Hydrosole in die siedende Lsg. der peptisierenden Nitrate,

1) Berl. Ber. **39**. 2857 (1906) und Z. anorg. Chem. **52**. 316 (1907).
2) J. chim.-phys. **5**. 495 bis 496.
3) Ib. **5**. 636 bis 646.

Digitized by Google

Chloride, Bromide usf. eingebracht werden, und daß ein Überschuß derselben über die Grenze der Aufnahmefähigkeit der Nitrate sorgfältig vermieden wird, weil sonst unfehlbar Koagulation eintritt. Ist eines der Komponenten gefärbt, so ist es auch das entstehende Hydrosol. Z. B. ist das durch Uranylnitrat peptisierte Thoriumoxyd schön rot gefärbt und zwar merkwürdigerweise um so intensiver, je mehr ThO_2 es enthält, während ein Überschuß von $UrO_2(NO_3)_2$ die Farbe nicht vertieft. Szilard hebt hervor, daß die Hydrosole nicht die Rkk. der Elemente, aus denen sie sich zusammensetzen, zeigen, offenbar ist damit gemeint, daß die Rkk. der Kationen nicht vorhanden sind. Durch Dialyse lassen sich Stoffe aus den Hydrosolen entfernen. Bringt man zu einer solchen peptisierten Fl. einen neuen Elektrolyten, der auch imstande ist, zu peptisieren, hinzu, so übt dieser keinen Einfluß aus und behält seine Ionenrkk. bei. Auch in dieser Arbeit fehlen ebenso wie in den früheren alle zahlenmäßigen Angaben. Ehe sich daher weitere Schlüsse über die Natur der Hydrosole und den Zusammenhang derselben mit schon bekannten Hydrosolen ziehen lassen, müssen weitere Untersuchungen über dieselben erst abgewartet werden. Vorläufig sind die Untersuchungen rein präparativer Art.

In einer längeren Abhandlung beschreibt Arthur Müller[1] die Gewinnung des Zirkonoxydhydrosoles. Es entsteht durch Auflösen frisch gefällten und gut in der Kälte gewaschenen Oxydgeles in Zirkoniumnitratlsg. in der Hitze oder durch Behandlung einer Zirkoniumnitratlsg. mit zur vollkommenen Fällung bei weitem unzureichenden Mengen verd. Ammoniaklsg. unter Erwärmung neben wenig Oxydgel. Das Hydrosol trägt pos. Ladung, wandert also im elektrischen Strom nach der Kathode, und die Fällungswirkung von Elektrolyten hängt dementsprechend wesentlich von der Wertigkeit der Anionen derselben ab. Beim Eindampfen des Hydrosoles hinterbleibt ein gummiähnlicher Rückstand, der, mit Wasser behandelt, zunächst aufquillt und dann wieder in das ursprüngliche Hydrosol übergeht. Die Analyse von Zirkoniumnitrat ergab übrigens die Tatsache, daß in keinem der untersuchten Präparate das Verhältnis von $Zr^{''''}$ zu NO_3' das von der Formel verlangte ist, sondern daß alle zu wenig NO_3' enthalten. Früher glaubte man basische Nitrate vor sich zu haben, Müller konnte aber wahrscheinlich machen, daß die Lsgg. solcher Präparate das Zirkonoxydhydrosol enthalten, da sie sämtlich opalisieren, und weil eine 1 proz. Lsg. bei Anlegung einer Potential-

1) Z. anorg. Chem. **52**. 316 bis 324.

Digitized by Google

differenz Zirkonoxydgel an der Kathode abscheidet und auf Zusatz einiger Tropfen einer Natriumsulfatlsg. einen gallertartigen Niederschlag von Zirkonoxyd entstehen läßt. Außerdem wird Zirkoniumnitrat um so ärmer an NO_3', je öfter seine Lsg. auf dem Wasserbade eingedampft wird, die Hydrolyse schreitet also immer weiter fort, die Eindampfrückstände sind amorph und werden immer gummiähnlicher und quellbarer. Müller verlangt deshalb mit Recht die Streichung sämtlicher Formeln für basische Zirkoniumnitrate aus der Literatur und weist darauf hin, daß andere Zirkoniumsalze sich analog wie das Nitrat verhalten. Offenbar sind auch die in Nitratlsgg. durch andere Salze, z. B. Oxalate, entstehenden amorphen Fällungen keine definierten chem., sondern Adsorptionsverbb. des kolloiden Zirkonoxydes. Jedoch darf nicht vergessen werden, daß Rosenheim und Frank[1] eine Anzahl wohldefinierter, kristallisierter Salze darstellen konnten.

Diese Untersuchungen Müllers finden durch eine Arbeit von Rosenheim und Hertzmann[2] Bestätigung, welche fanden, daß zwar ein kristallisiertes Zirkoniumacetat dargestellt werden kann, daß dessen Lsgg. aber schnell hydrolytisch gespalten werden, so daß es möglich ist, durch Dialyse einer $1\,^1/_2$ proz. Lsg. dieses Salzes ein im auffallenden wie durchfallenden Lichte klares Hydrosol des Zirkoniumoxydes zu gewinnen, welches nur wenig Acetat mehr enthält. Dieses Hydrosol ist nicht sehr beständig, wird z. B. schon beim Erhitzen in ein durchsichtiges, gallertartiges Gel umgewandelt.

Auch Zirkoniumsulfatlsgg. vermögen beträchtliche Mengen von Zirkonoxydgel aufzunehmen. Durch eine Prüfung derartiger Lsgg. zeigte O. Hauser[3], daß auch hier das Hydrosol des Zirkoniumoxyds vorliegt; denn Salze fällen aus demselben das Zirkonoxydgel, welches die fällenden Elektrolyte energisch adsorbiert hält. Ferner sind die Lsgg. stets getrübt, und ihre physik.-chem. Untersuchung erwies, daß das Zirkonoxydgel gar nicht an dem chem. Gleichgewichte beteiligt ist, was der Fall sein müßte, wenn basische Salze in den Lsgg. enthalten wären.

Arthur Müller hatte schon früher gefunden[4], daß reines Thoriumoxyd und Zirkoniumoxyd von Thorium- resp. Zirkoniumsalzlsgg. zu Hydrosolen aufgelöst werden. In dem vorliegenden Vortrage[5] teilt er nun mit, daß eine Reihe von Oxyden in rein ausgewaschenem Zustande sich von geringen Mengen Salzsäure beim

1) Berl. Ber. **40**. 803 bis 810. 2) Ib. **40**. 813 bis 814.
3) Z. anorg. Chem. **54**. 208 bis 212.
4) Berl. Ber. **39**. 2857 (1906) und Z. anorg. Chem. **52**. 316 (1907).
5) Z. Koll. **2**, Suppl.-Heft VI bis VIII.

Digitized by Google

Kochen in Hydrosole umwandeln lassen. Die Menge der Säure hängt von dem physik. Zustande des Oxydes ab, je frischer dasselbe gefällt und je schneller es ausgewaschen wird, um so weniger Salzsäure genügt zur vollkommenen Peptisierung. Die Hydrosole zeigen eine pos. Ladung des Kolloides. Der Vf. erklärt die Erscheinung der Solbildung mit Recht so, daß sowohl durch die Säure, als bei Verwendung der erwähnten Salzlsgg. als Peptisierungsmittel, die hydrolytisch abgespaltene Säure eine Anätzung herbeiführt, und die entstehenden oder zugefügten Salze als Solbildner, deren Kation den Ladungssinn bedingen, fungieren. Der Vf. weist auf die Arbeiten von Nicolardot[1] und Wyrouboff und Verneuil[2] hin, die annehmen, daß im Grahamschen Eisenoxydhydrosol höchst komplexe oder, wie sie sich ausdrücken, kondensierte Eisenoxydsalze enthalten seien, und kündigt Erweiterung seiner Untersuchungen an.

Malfitano und Michel[3] haben die Hydrolyse von $FeCl_3$ (sublimiert) in Wasser von der spez. Leitf. 7 bis $9 \cdot 10^{-7}$ durch Bestimmung der Leitf. und den Einfluß der Temp. und Konz. auf dieselbe untersucht. Es hat sich gezeigt, daß bis zu $^1/_{10}$ normaler Lsg. die spez. Leitf. vollkommen parallel zu der von $^1/_{10}$ KCl mit der Temp. linear ansteigt, daß die Kurve sich dagegen bei $^1/_{20}$ normaler Lsg. schon beträchtlich von der Kurve der Leitf. von $^1/_{20}$ KCl bei höherer Temp. entfernt infolge zunehmender hydrolytischer Spaltung. Diese hydrolytische Spaltung ist nicht wieder vollkommen reversibel. Sie tritt bei gleicher Temp. in verdünnteren Lsgg. auch mit der Zeit ein, so daß nach und nach die spez. Leitf. beträchtlich ansteigt. Die Vff. glauben, daß bei der Hydrolyse sehr komplexe Chlorohydroxyde des Eisens sich bilden, welche in kolloider Lsg. sich befinden.

Weiter zogen dann Malfitano und Michel[4] den Einfluß von Zusätzen von Chlorwasserstoff auf die Hydrolyse des Eisenchlorids in versch. Konzz. und die dabei auftretenden Zeitwirkungen in den Kreis ihrer Untersuchungen. Dabei kann es vorkommen, daß eine reine Eisenchloridlsg. durch Zeitwirkung eine größere spez. Leitf. erhält, als eine gleich konz. mit Salzsäure versetzte Eisenchloridlsg. Ferner ist es nicht gleichgültig, in welchem Stadium der Hydrolyse die Salzsäure zugesetzt wird, es ist stets ein anderer Gang der Zeitwirkung zu beobachten. Dies erklären die Vff. damit, daß die Hydrolyse des Eisenchlorids nicht einfach unter Bildung von Salzsäure vor sich geht, sondern daß komplexe Ionen dabei auftreten.

---

1) Thèse, Paris 1905. 2) Ann. chim.-phys. [8] **6**. (1905) und **8**. (1906).
3) C. r. **145**. 185 bis 188. 4) C. r. **145**. 1275 bis 1277.

Digitized by Google

Aus einer Arbeit von Jordis[1] über Silikate ist das folgende für die Kolloidchemie interessante Tatsachenmaterial zu registrieren. Alkalilauge löst Kieselsäure auf, aber nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen. Dauernd löst sich aber nur eine bestimmte Menge 2,5 bis 2,7 Mol SiO_2 auf 1 Mol Na_2O; wurde vorübergehend mehr gelöst, so fällt der Überschuß als Gel mit der Zeit aus. Konz. Lsgg. von viel SiO_2 in Natronlauge erstarren zu einem Gel in der Kälte, verflüssigen sich aber wieder beim Erwärmen. Aus Lsgg. käuflicher Wassergläser werden beim Erwärmen und beim Zusatz von Alkalisalzlsgg. Flocken gefällt, die Fe, Al, Mg, aber auch Na und SiO_2 enthalten. Reine Na_2SiO_3-Lsgg. werden nicht gefällt.

Neuberg[2] ist es gelungen, kolloide Erdalkalisalze zu gewinnen. Frisch gebrannter, gepulverter Kalk löst sich in Methylalkohol auf, und diese Lsg. gibt mit Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure gelatinöse Niederschläge von Gips, bezw. oxalsaurem oder phosphorsaurem Kalk. Leitet man in die Kalklsg. Kohlendioxyd ein, so resultiert eine völlig klare, viskose Lsg. von Calciumkarbonat, die sich bis zur Konsistenz dicken Kollodiums einengen läßt und dann zu einer Gallerte erstarrt, die sich in Methylalkohol und einer ganzen Reihe anderer org. Lsg-mittel auflöst. Eine Suspension von CaO in Methylalkohol gibt bei langer Behandlung mit Kohlendioxyd eine feste Gallerte, die sich in org. Lsg-mitteln, namentlich Methylalkohol, langsam löst. Auch Magnesiumoxyd löst sich in Methylalkohol und diese Lsg. zeigt das gleiche Verhalten Reagenzien gegenüber wie die Lsg. von CaO.

Emulsionen.

Schon Moissan hatte beobachtet, daß Platinamalgam mit Wasser geschüttelt, unter Vergrößerung seines Vol. eine Emulsion bildet. P. Lebeau[3] hat diese Versuche erweitert und hat gefunden, daß die Vol-zunahme am größten ist bei einem 2 bis 1,56 proz. Amalgam (2 ccm Amalgam und 12 ccm Wasser), mit fallendem Gehalte an Pt aber abnimmt. Von einem Gehalte an 0,1 % Pt an abwärts werden die Emulsionen instabil und zerfallen, wenn man sie nach 24stündigem Stehen schüttelt. Ag-Amalgam erzeugt ebenfalls eine Emulsion, aber die Vol-zunahme ist viel kleiner, wächst aber mit steigendem Wassergehalt des Amalgams. Ein Gehalt an H_2SO_4 des Wassers bis zu 30 % vermindert ebenfalls das Vol. des geschüttelten Amalgams,

1) Z. anorg. Chem. **56**. 296 bis 319.
2) Ber. Kgl. Preuß. Akad. Wissensch. **1907**. 820 bis 821.
3) Ann. chim. phys. [8] **11**. 340 bis 347.

Digitized by Google

dann nimmt aber mit steigendem Gehalte an H_2SO_4 das Vol. wieder zu. Mit Äther hat der Vf. keine so große Vol-zunahme erhalten können wie Moissan, besondere Versuche zeigten, daß hierin ein Gehalt des Äthers an Wasser oder Amalgam nichts ändert. Beim Schütteln des Äthers mit dem Amalgam bemerkt man im Dunkeln kleine elektrische Funken. Lsl. Amalgame (die des Zn, Sn, Pb, Na) zerstören die Emulsionsbildung mit Platinamalgam schon bei geringem Zusatz vollständig; sie tritt wieder auf, wenn z. B. Na-Amalgam durch das Wasser vollkommen zers. ist. Die Größe der Vol-zunahme hängt sehr ab von der Feinheit der Verteilung des zur Amalgambildung verwendeten Platins. Das Pt-Amalgam ist unlsl. in Hg und kann durch Filtration durch Leder fast vollständig vom Hg getrennt werden. Andere in Hg unisl. Amalgame und lsl. Amalgame geben die Erscheinung der Emulsionsbildung nicht, nur Cadmiumamalgam bildet eine wenig beständige und wenig voluminöse Emulsion mit wasserfreiem Äther. Calcium- und Lithiumamalgam erzeugen beständige Emulsionen, die auch einen 4- bis 5fachen Raum einnehmen, mit Benzin und Tetrachlorkohlenstoff. Der Vf. glaubt die Emulsionsbildung auf elektrische Ursachen zurückführen zu sollen.

Spencer, Umfreville Pickering: Emulsionen.[1] Durch Seife lassen sich Öle in Wasser emulgieren. Am besten werden diese Emulsionen durch Einbringen des Öles mit Hilfe eines Zerstäubers in eine ca. 1 proz. Kaliseifenlsg. dargestellt, sie können bis 99 % Paraffinöl enthalten und sind beständig. Manchmal zerfallen sie aber doch von selbst und haben nicht in allen Schichten die gleiche Zus., vielmehr steigt das Öl nach und nach nach oben. Olivenöl läßt sich weniger gut emulgieren wie Paraffinöl. Die Seifenölemulsionen werden durch Säuren, Alkalien, durch Natriumsalze und durch überschüssiges Öl zerstört. Ähnlich wie Seife wirken Stärke, Leim, Eiweiß, Milch, Saponin usw. Eine mit $Cu(OH)_2$-Lsg. hergestellte Emulsion zerfällt sehr bald. Emulsionen, die mit Hilfe von basischen Cupri-, Ferro- und Nickelsalzen (durch Einwirkung von Kalkwasser auf die Lsgg. der normalen Salze gewonnen) hergestellt wurden, zerfallen niemals von selbst und sind auch alkalibeständig. Der Vf. glaubt, daß die Emulsionen der Bildung einer äußerst feinen Haut um die kleinen Öltröpfchen ihre Entstehung verdanken.

1) Chem. Soc. J. **91**. 2001—2021.

Digitized by Google

XIV. Anwendungen der physikalischen Chemie auf Medizin und Physiologie.

Im Vorjahre[1] berichteten wir über Untersuchungen J. Loebs, nach denen die bei der normalen Befruchtung von Seeigeleiern primär eintretende Membranbildung auch künstlich durch Behandlung mit einbasischen Fettsäuren hervorgerufen werden kann. Zur normalen Fortentw. der Eier ist allerdings dann noch eine kurze Nachbehandlung mit hypertonischem Seewasser erforderlich. In einer neuen Untersuchung wendet sich Loeb wieder dem Ausgangspunkte seiner Arbeiten zu, nämlich der Erscheinung der rein osmotischen Entwerregung, d. h. der künstlichen Parthenogenese durch alleinige Anwendung eines hypertonischen Mediums (ohne Vorbehandlung mit Fettsäure). In dieser Abhandlung (Zur Analyse der osmotischen Entwicklungserregung unbefruchteter Seeigeleier[2]) führt Vf den Nachweis, daß es sich bei seinen früheren Versuchen über osmotische Entw-erregung in Wirklichkeit gar nicht um einen rein osmotischen Vorgang gehandelt habe. Wendet man hypertonische Lsgg. an, deren Hydroxylionenkonz. kleiner als $10^{-6}n$ ist, so führt selbst eine noch so große Erhöhung des osmotischen Druckes nicht zur Entw-erregung. Dagegen vermag in einer Lsg. von verhältnismäßig hoher OH′-Konz., z. B. $4 \cdot 10^{-3}n$, schon eine sehr kleine Erhöhung des osmotischen Druckes Larvenbildung hervorzurufen. Die ersten Versuche über rein osmotische Entw. der Seeigeleier waren mit Meerwasser von Woods Hole angestellt worden; dieses ist aber, wie jetzt nachträglich festgestellt wurde, schwach alkalisch, es gibt eine Rotfärbung mit Phenolphthalein. Bei jenen Versuchen war der Einfluß der OH′-Ionenkonz. übersehen worden. Versuche mit Meerwasser vom Stillen Ozean hatten jedoch bei Anwendung der rein osmotischen Methode kein Resultat ergeben, weil die Alkalität dieses Wassers den zur Entw-erregung nötigen Grad nicht besaß. Die Wirkungen der beiden Agentien, nämlich der hypertonischen und der hyperalkalischen Lsg., lassen sich zeitlich trennen; man kann die unbefruchteten Eier erst etwa zwei Stunden hypertonischem Seewasser von niederer Konz. der OH′-Ionen aussetzen und sie dann nachträglich in Seewasser bringen, dem eine genügende Menge Natronlauge zugesetzt ist.

1) Vgl. Jahrb. **13**. 267.
2) Pflügers Archiv **118**. 181.

Digitized by Google

In einer zweiten Arbeit (Über die allgemeinen Methoden der künstlichen Parthenogenese[1]) werden diese Ergebnisse an der Hand einiger weiterer experimenteller Beispiele (Versuchen an Annelid- und Molluskeneiern) verallgemeinert. Ferner wird der sehr wichtige Nachweis geführt, daß die Entw-erregung durch Basen mit derjenigen durch Säuren weitgehend vergleichbar ist. Allerdings wirken, wie es scheint, bei manchen Formen nur Basen, bei anderen nur Säuren. Aber beim Seeigelei besteht jedenfalls ein vollkommener Parallelismus. Ruft man bei den Eiern zuerst durch eine Säure Membranbildung hervor, so braucht die Expositionsdauer bei der nachherigen hypertonischen Behandlung nur viel kürzer zu sein, als wenn man umgekehrt verfährt. In der gleichen Weise wird die hypertonische Behandlung bei der alkalischen Entw. stark abgekürzt, wenn man die Eier erst in die alkalische und dann in die hypertonische Lsg. bringt. Eine Membranbildung tritt allerdings noch nicht in der alkalischen Lsg., sondern erst bei der hypertonischen Behandlung ein. Säuren und Basen wirken offenbar ebenso wie das eindringende Spermatozoon auf die zur Entw. des Eies notwendigen Oxydationsprozesse beschleunigend.

Während Loeb nach wie vor daran festhält, daß die Entw. unbefruchteter Eier durch hypertonische Lsgg. nur bei Ggw. von Sauerstoff eintritt, und diese Ansicht durch neue Versuche stützt[2], behauptet Delage[3] das Gegenteil. Nach diesem Autor lassen sich Eier von Seesternen auch dann in Meerwasser künstlich entw., wenn man einen Strom von CO_2 einleitet. Beim Einleiten von Luft soll hingegen die Entw. ausbleiben. Die Anwendung von gegenüber dem Meerwasser hypertonischen Salzlsgg. ist nicht nötig; auch in verdünnteren Lsgg. tritt durch eine kleine Erhöhung des Säure- oder Alkalizusatzes Entw. ein. Während nach Loeb[4] alkalische Chlornatriumlsgg. auf die Eier cytolytische Wirkungen ausüben, zu deren Hemmung ein kleiner Zusatz von $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen erforderlich ist, konnte Vf. auch an reinen NaCl-Lsgg. und solchen, die mit HCl und NaOH versetzt waren, gute Entw. beobachten. Nach Delage sollen die Ionen überhaupt zur Entw. unnötig sein; man kann mit Rohrzuckerlsgg., die dem Meerwasser isotonisch sind und etwas Tannin und Ammoniak enthalten, Seeigeleier, die den Ovarien direkt entnommen

1) Pflügers Archiv **118**. 527. 2) Ib. **118**. 30.
3) C. r. **145**. 218; **145**. 448; **145**. 541.
4) Biochem. Z. **2**. 81 und **5**. 351. Die Giftigkeit reiner NaCl-Lsgg. führt Loeb darauf zurück, daß durch Massenwirkung Natrium in gewissen Verbb. die Stelle einnimmt, an der Ca oder K stehen sollte.

Digitized by Google

sind, entw. — Dagegen macht Loeb[1] geltend, daß die Versuche des französischen Autors keineswegs mit seinen Befunden im Widerspruch stehen und im Gegenteil nur Wiederholungen eigener Versuche und Beobachtungen sind, deren Veröffentlichung und Interpretation Delage entgangen zu sein scheint. Die Widersprüche, die Delage gegenüber den Anschauungen Loebs zu konstatieren glaubt, beruhen auf Mißverständnissen. Vf. hat schon vor mehreren Jahren gezeigt, daß die Anwendung hypertonischer Lsgg. keine conditio sine qua non für die künstliche Entw. ist, wenn man die Membranbildung durch Säuren hervorruft. Die Giftwirkung Ca-freier NaCl-Lsgg. kommt erst nach viel längerer Zeitdauer zur Geltung, als sie die Versuche Delages erfordert haben. Ferner hat Delage übersehen, daß Vf. ebenfalls eine Giftwirkung des Sauerstoffs schon früher gefunden hat; Schädigungen durch O_2 werden aber nur während der ersten Stunden nach der künstlichen Membranbildung beobachtet, nachher hingegen ist freier Sauerstoff unbedingt zur Entw. notwendig.

Die eigenartige, entgiftende Wirkung der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen auf Salzlsgg., die Loeb bei seinen Untersuchungen bemerkte, findet sich auch im Pflanzenreiche wieder. Während Spirogyren in geeigneten Lsg-gemischen von Mineralsalzen üppig gedeihen, sind sie nach Benecke (Über die Giftwirkung verschiedener Salze auf Spirogyra und ihre Entgiftung durch Calciumsalze[2]) gegen die einzelnen Salze dieser Mischungen, die Chloride, Nitrate, Sulfate und Phosphate des Na, K, Mg und Fe mehr oder weniger empfindlich. Die Giftigkeit dieser Salze wird jedoch durch Zugabe von Ca-Ion herabgesetzt oder aufgehoben.

Nach Micheels (Einfluß der Wertigkeit der Metalle auf die Giftigkeit ihrer Salze[3]) soll die entgiftende Wirkung auch eine Eigenschaft anderer zweiwertiger Kationen sein. Reine NaCl-Lsgg. wirken auf Weizenkörner giftig, jedoch schwächer nach Zusatz von Salzen des Ca, Sn, Mg, Zn, Pb, Ba.

Vor einigen Jahren zeigte R. Abegg[4] an der Hand einiger Untersuchungen von Peter, Schulz und Pflüger, daß die sog. van't Hoffsche RGT-Regel auch bei gewissen animalischen Prozessen ihre Gültigkeit behält. Weitere Beiträge zum gleichen Thema lieferte Aristides Kanitz. Dieser Autor führt nunmehr den inter-

1) C. r. **145**. 943; vgl. auch **146**. 191 (1908).
2) Ber. Deutsch. Botan. Ges. **25**. 322.
3) C. r. **143**. 1181.
4) Vgl. Jahrb. **12**. 282 ff. (1905).

Digitized by Google

essanten Nachweis, daß die RGT-Regel auch für die Frequenz des Säugetierherzens gilt.[1] Vf. benutzte für seine Berechnungen Versuche von O. Frank[2] über den Einfluß der Vagus- und der Acceleransreizung bei versch. Tempp. Frank bestimmte u. a. auch die Schlagfrequenz des ungereizten Herzens seiner Versuchstiere (Kaninchen und Hunde) bei versch. Tempp. Zur Registrierung der Herzbewegungen benutzte er dabei die Bewegungen eines durch die Jugularis bis ins Herz eingeführten Thermometers, indem er es mit einem Schreibhebel verband. Die Versuche erstreckten sich über ein Intervall von 38 bis 18° Herztemp. und ergaben übereinstimmend das Resultat, daß der Temp-koeff. der Schlagfrequenz mit demjenigen gewöhnlicher chem. Rkk. übereinstimmt, d. h., daß pro 10° Tempsteigerung etwa eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Frequenz eintritt. Der Wert des „Temp-koeff. pro 10°“ schwankt beim Hundeherzen um 2, beim Kaninchenherzen um 3. Unterhalb etwa 19° tritt allerdings beim Kaninchen ein sehr viel rascherer Abfall der Frequenz ein; ähnliches ist aber auch bei Pflanzen und Kaltblütern um 0° beobachtet worden.

In einer zweiten Abhandlung (Der Einfluß der Temperatur auf die pulsierenden Vakuolen der Infusorien und die Abhängigkeit biologischer Vorgänge von der Temperatur überhaupt[3]) zeigt Kanitz an den Messungsergebnissen einer älteren Arbeit von Roßbach (1872) und einer unlängst (1905) erschienenen Veröffentlichung von A. Degen, daß auch die Pulsgschw. der Vakuolen einiger Infusorien (Euplotes Charon, Stylonychia pustulata, Chilodon Cucullulus, Glaucoma colpidium) innerhalb eines Tempintervalles von etwa 20° der RGT-Regel folgt. Auch das Absterben der Infusorien in einer Wasserstoffatm. wird durch Temp-steigerung beschleunigt; zwischen etwa 5 und 23° ergibt sich Q_{10} zu etwa 3,7. — Vf. diskutiert ferner die Bedingungen für das Eintreten eines Tempoptimums bei biologischen Vorgängen; es kommt durch Übereinanderlagerung mehrerer chem. und physik.-chem. Vorgänge zustande, deren Analyse aber zurzeit noch nicht durchführbar erscheint.

Nach A. P. Mathews[4] sollen einige Metalle und Metalloide auf die Entwicklung von Seesterneiern eine sehr eigenartige Fernwirkung ausüben. Legt man reife Eier unter Seewasser nahe um ein Stück der betreffenden Metalle herum, so tritt bei den am nächsten liegenden rasch Membranbildung ein. Als wirksam erwiesen

1) Pflügers Archiv **118**. 601. 2) Z. f. Biologie **49**. 392.
3) Biologisches Zentralblatt **27**. 11.
4) The American Journ. of Physiology **18**. 39.

Digitized by Google

sich Silber, Kupfer, Quecksilber, Jod und Brom; keinen Einfluß zeigten Eisen, Nickel, Blei, Zinn, Platin und Gold. Die Membran bildet sich zuerst an der Stelle des Eies, die dem Metall zugewandt liegt; Metalloide wirken dagegen zuerst an der entgegengesetzten Seite. Ähnliche Beobachtungen an Echinodermeneiern hat bereits Herbst[1] vor einigen Jahren veröffentlicht.

L. J. Henderson und O. F. Black (Über die Neutralität der Protoplasmas[2]) betonen die große Stabilität der neutralen Rk. des Protoplasmas bei Einführung von Säure oder Alkali. Sie ist durch den Gehalt an Phosphaten und kohlensauren Salzen bedingt. Versuche über die CO_2-Aufnahme von Na_2HPO_4- und K_2HPO_4-Lsgg. bei 20° zeigten, daß in Ggw. von freier Kohlensäure stets Phosphatgemische resultieren, die mehr als etwa 1 Mol. Dihydrosalz auf 9 Mol. Monohydrosalz enthalten, und andererseits, daß Hydrokarbonat in merklichem Betrage nur bestehen kann, wenn weniger als etwa 1 Mol. Monohydrophosphat auf 1 Mol. Dihydrosalz zugegen ist. Alle diese Gemische besitzen, wie nach der Methode von Salm festgestellt wurde, einen nur sehr wenig von $1 \cdot 10^{-7}$ Mol/l abweichenden $H^{\cdot}$-Iongehalt.

In Fortsetzung einer früheren Mitteilung von Kerp[3] veröffentlichen Kerp und Baur zwei Abhandlungen zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren. In der ersten Arbeit[4] wird über Untersuchungen der formaldehyd-, acetaldehyd-, benzaldehyd-, aceton- und arabinoseschwefligen Säure berichtet.

Die formaldehydschweflige Säure ist nach ihrer Leitf. in die Reihe der starken Säuren zu rechnen:

v	9,512	19,024	38,048	76,096	152,192	304,384	608,768
$\Lambda^{25°}$	328,4	348,5	361,1	370,0	375,4	380,3	381,4

Die Bew. des $HFSO_3'$-Ions wird aus der Grenzleitf. des Na-Salzes zu 41,1 gefunden. Λ_∞ für die Säure ist somit 379,1 oder 388,1, je nachdem, ob man die Bew. des $H^{\cdot}$-Ions zu 338 oder 347 annimmt.

Die Säure ist also in $^1/_{10}$ molarer Lsg. bereits zu etwa 85 % in ihre Ionen $H^{\cdot}$ und $HFSO_3'$ gespalten. Für die Diss-Konst. K finden die Vff. mit $\Lambda_\infty = 379{,}1$ den Wert 0,55. — Neben der Ionenspaltung erleidet die formaldehydschweflige Säure noch eine Aufspaltung in freie, titrierbare schweflige Säure und Aldehyd.

1) Mitteilungen aus der Zoologischen Station zu Neapel **16**. 445 (1904).

2) The American Journ. of Physiology **18**. 250.

3) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **21**. 180 (1904); Nachtrag ib. **21**. 372 (1904).

4) Ib. **26**. 231.

Digitized by Google

Mol/l formaldehydschweflige Säure . . .	0,500	0,250	0,125	0,063
Freie schweflige Säure in % der Gesamtmenge	1,05	1,40	1,76	2,16

Während in den Lsgg. des stark ionisierten Natriumsalzes praktisch nur der Komplexzerfall des Anions:

(1) . . . . . $HFSO_3' \rightleftarrows HSO_3' + F$

eine Rolle spielt, tritt in den stärker konz. Lsgg., in denen noch erhebliche Mengen nichtionisierter Molekeln vorhanden sind, dem Vorgang (1.) noch der Komplexzerfall

(2) . . . . . $H_2FSO_3 \rightleftarrows H_2SO_3 + F$

zur Seite. In einer Reihe von Gleichgewichtsversuchen wurden die Massenwirkungskonstt. k_1 und k_2 der Rkk. (1.) und (2.) ermittelt und im Mittel

$$k_1 = \frac{[HSO_3'][F]}{[HFSO_3']} = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$$

$$k_2 = \frac{[H_2SO_3][F]}{[H_2FSO_3]} = 0{,}47 \cdot 10^{-5}$$

bei 25° gefunden. Bezüglich der Einzelheiten der Berechnung muß auf das Original verwiesen werden; erwähnt sei nur, daß die Diss-Konst. der freien schwefligen Säure, wie leicht ersichtlich, in die Rechnung eingeht, und daß für diese der Wert $k = 0{,}0174$ nach Kerp und Baur[1] benutzt wurde. Wie ein Vergleich der Konstanten k_1 und k_2 lehrt, geht der Komplexzerfall der formaldehydschwefligen Säure bedeutend weiter als der des Formaldehydbisulfitions. Dies steht in engem Zusammenhange mit der bedeutenden Verstärkung, die die schweflige Säure durch ihre Komplexbildung mit Formaldehyd erfährt. Es ist theoretisch notwendig, daß zwischen den beiden Komplexzerfallskonstt. und den Affinitätskonstt. von H_2SO_3 und der Komplexsäure die Beziehung

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{K_{H_2FSO_3}}{K_{H_2SO_3}}$$

besteht. Mit den gefundenen Werten erhält man

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{0{,}47 \cdot 10^{-5}}{1{,}6 \cdot 10^{-7}} = 29{,}4; \quad \frac{K_{H_2FSO_2}}{K_{H_2SO_3}} = \frac{0{,}55}{0{,}0174} = 31{,}6,$$

somit eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch.

Die Leitf. der acetaldehydschwefligen Säure beträgt bei 25°

v	13,1	26,2	52,4	104,8 l
Λ	323,9	332,7	336,5	338,8

$\Lambda_\infty = 377{,}8$, bezw. $= 386{,}8$

$K_{HASO_3} \sim 0{,}20$.

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **26**. 297; vgl. S. 477.

Digitized by Google

Die Konst. des Komplexzerfalls $KASO_3' \rightleftarrows HSO_3' + A$ beträgt, wie frühere[1] Versuche am Na-Salz ergaben, im Mittel $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ bei 25°; durch Zusatz von Acetaldehyd zu Lsgg. des Na-Salzes wird die Spaltung im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz erheblich zurückgedrängt, während umgekehrt Zusatz von Salzsäure die Spaltung begünstigt, da auch hier die freie Komplexsäure eine größere Zerfallskonst. ($2{,}6 \cdot 10^{-5}$) als ihr Anion besitzt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit äquimolarer Mengen von Salz, Aldehyd und Salzsäure paralysiert die zerfallhemmende Wirkung des Aldehyds den entgegengesetzten Einfluß der Säure vollkommen. Bei 37,5°, d. i. bei Körpertemp., ist die Spaltung bedeutend größer, die Konst. des Komplexzerfalls wächst auf den fünffachen Betrag. Für die pharmakologische Wirksamkeit des acetaldehydschwefligsauren Natriums ist die spaltungshemmende Wirkung des freien Aldehyds und die spaltungshindernde Wirkung von Säure (HCl im Magen!) von großer Bedeutung. Obwohl aber durch Säurezusatz das endgültige Gleichgewicht zugunsten der Spaltungsprodukte verschoben wird, schreitet der Zerfall in saurer Lsg. weit langsamer als in neutraler fort. Die Aufspaltung der acetaldehydschwefligen Säure, noch ausgesprochener aber der Komplexverb. von H_2SO_3 mit Benzaldehyd, Aceton und Glukose, wird durch $H^{\cdot}$-Ion antikatalytisch beeinflußt. So wird z. B. der durch die Salzsäure des Magensaftes bewirkte stärkere Gleichgewichtszerfall der Komplexverbb. durch die hemmende Einwirkung des Magensaftes auf die Rk-Gschw. wenigstens einigermaßen paralysiert.

Chloralschwefligsaures Natrium ist in $^1/_{10}$ molarer Lsg. bei 25° bereits zu 44,36 % aufgespalten; danach berechnet sich k_1 zu $3{,}54 \cdot 10^{-2}$.

Für benzaldehydschwefligsaures Natrium ergab sich nach Versuchen an wäss. und äquimolaren salzsauren Lsgg. k_1 im Mittel zu $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ bei 25°, in gutem Einklang mit dem früher gefundenen Wert $1{,}05 \cdot 10^{-4}$ bei 14 bis 17°.

Acetonschwefligsaures Natrium: $k_1 = 3{,}35$ bis $3{,}95 \cdot 10^{-3}$ bei 25°.

Arabinoseschwefligsaures Natrium:

Gesamtkonz.	1	0,1	0,033 Mol/l
% gespalten	17,6	45,0	61,6 } bei 25°
$k_1 \cdot 10^2$	3,8	3,7	3,3 }

Letztere Verb. bietet besonderes Interesse, da die *l*-Arabinose fast ausschließlich den unvergärbaren Zucker des Weines darstellt.

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **21**. 180 (1904).

Digitized by Google

Die zweite Abhandlung[1] der Vff. ist einer besonders eingehenden Untersuchung der glukoseschwefligen Säure gewidmet. Die Bildung des glukoseschwefligsauren Natriums aus den Komponenten ist von einer starken Drehungsabnahme begleitet, die es gestattet, den Verlauf des Prozesses im Polarisationsapparat bequem zu verfolgen; allerdings nicht mit äußerster Genauigkeit, da das Produkt der Komplexbildung selbst noch ein geringes Drehungsvermögen besitzt. Es entstehen nämlich zwei optisch aktive Komplexverbb. (von den Vff. α und β bezeichnet), die nicht Bild und Spiegelbild sind, also auch nicht in äquivalenten Mengen auftreten, deren Drehung sich aber, wenn sie im gegenseitigen Gleichgewicht sind, annähernd aufhebt. Das Gleichgewichtsgemisch besitzt eine nicht sehr beträchtliche positive Drehung. Bei der Bestimmung der Komplexkonst.

$$k = \frac{[HSO_3'][Gl]}{[HGlSO_3']}$$

ergab sich das eigenartige Resultat, daß der Komplexzerfall zwar bei einem Zusatz von überschüssigem Bisulfition gemäß dem Massenwirkungsgesetz zurückgedrängt wird, daß aber der Einfluß der Glukose diesem Gesetz nicht gehorcht; mit sinkendem Glukosegehalt wird k kleiner, d. h. es sieht so aus, als ob die Glukose mit einem von der Verd. abhängigen und mit ihr wachsenden Bruchteil ihrer Bruttokonz. wirken würde. Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten wurde bisher nicht gefunden. Die Stabilität des Glukosekomplexions ist selbst in Ggw. überschüssiger Glukose nicht groß; so ist z. B. eine Auflösung von 0,5 Mol. Salz in 1 l 0,5 mol. Glukose bei 25° zu 46,3 % gespalten. Temp-steigerung auf 37,5° hat nur geringen Einfluß auf den Komplexzerfall. Versuche in saurer Lsg. zeigten, daß die Säure H_2GlSO_3 weitgehend ionisiert und unter die starken Säuren zu rechnen ist.

Die Verzögerung, die die Rkk. des Komplexzerfalls und der Komplexbildung durch $H^{\cdot}$-Ion erleiden, ist bei der glukoseschwefligen Säure außerordentlich groß. So erreicht z. B. die Spaltung von $^1/_{10}$ n Komplexsalz in $^1/_{10}$ n Essigsäure nach 20 Std. etwa 73 %, in $^1/_{30}$ n HCl hingegen in der gleichen Zeit nur 30 %. Eingehende rk-kinetische Studien zeigten, daß sich der verzögernde Einfluß bei beiden inversen Prozessen, der Komplexbildung und -spaltung, in gleichem Maße geltend macht, wie dies ja die Theorie verlangt. Proportionalität zwischen der Konz. des $H^{\cdot}$-Ions und seiner katalytischen Wirkung besteht jedoch nicht; der Zusammenhang ist ein sehr verwickelter.

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **26**. 269.

Digitized by Google

Den Schluß der Untersuchung bilden einige Versuche über die Verteilung von schwefliger Säure zwischen Acetaldehyd und Glukose. Die früher abgeleiteten Werte für die Zerfallskonstt. beider Komplexe lassen vorhersehen, daß sich bei äquivalenten Konzz. von Acetaldehyd und Glukose rund 10^5 mal so viel Komplexverb. der schwefligen Säure mit jenem als mit der Glukose bildet. Der Versuch ergab in der Tat, daß glukoseschwefligsaures Natrium durch Acetaldehyd fast völlig in Glukose und acetaldehydschwefligsaures Salz umgesetzt wird; das endgültige Gleichgewicht scheint sich allerdings nur sehr langsam einzustellen. Es folgt daraus, daß die schweflige Säure des Weines nur aus acetaldehydschwefliger Säure und nicht aus Glukosekomplex besteht, solange Acetaldehyd gegenüber SO_2 im Überschuß zugegen ist.

Anschließend berichten W. Kerp und E. Baur[1] über die elektrolytische Dissoziationskonstante der schwefligen Säure. Die Leitf-messungen von Ostwald[2] und Barth[3] an schwefliger Säure sind zur Berechnung der Konst. für die erste Ionenspaltung dieser Säure nicht geeignet, da sie um etwa 2 % fehlerhaft und erst bei so hohen Verdd. ausgefürt sind, daß die bei v gleich etwa 40 l einsetzende Spaltung des Bisulfitions

$$HSO_3' \rightleftarrows SO_3'' + H^{\cdot}$$

bereits in Betracht kommt und eine einfache Berechnung der ersten Spaltung aus der Leitf. unmöglich macht. Messungen der Vff. ergaben bei 25°:

v in l	Λ	k	
0,9636	47,4	0,0175	Mittel: 0,0174
1,910	65,3	0,0176	
3.873	88.3	0,0175	
10,08	134,5	0,0180	
20,12	169,5	0,0166	
40,04	207,6	0,0152	
39,30	244,5	0,0133	

Λ_∞ wurde gleich 390 gesetzt. Dieser Wert ergibt sich unter Benutzung des von Drucker[4] auf ganz anderem Wege angegebenen Wertes für $k = 0{,}016$. Man findet aus letzterem den Diss-grad γ für $v = 32$ zu 0,5; somit wird $\Lambda_\infty = \frac{\Lambda_{32}}{\gamma_{32}} = \frac{195}{0{,}5} = 390$.

1) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **26**. 297.
2) J. pr. Chem. [2] **32**. 314 (1885). 3) Z. physik. Chem. **9**. 181 (1892).
4) Z. physik. Chem.. **49**. 563 (1904).

Digitized by Google

Daraus folgt:

$$v_{HSO_3'} = 390 - u_{H'} = 390 - 338 = 52,$$

in guter Übereinstimmung mit $v_{HSO_3'} = 53{,}7$, wie aus den Leitfmessungen von Barth an Natriumbisulfit zu berechnen ist. Gefrierpunktsmessungen der Vff. und ältere von Walden und Centnerszwer an wäss. SO_2-Lsgg. ergeben im Mittel den Wert 0,0164 für k.

Physiologische Kolloidchemie. — In seiner Habilitationsvorlesung behandelt H. Freundlich zusammenfassend die Beziehungen zwischen Kapillarchemie und Physiologie.[1] Nach einem Überblick über die einschlägigen Untersuchungen und deren Ergebnisse sucht Vf. die große Bedeutung, die den Oberflächenwirkungen bei physiologischen Prozessen zukommt, auf folgendem anschaulichen Wege zu erklären: ... Für die Natur liegt offenbar ein Zwang vor, in sehr kleinen Räumen und mit einem leichten Material arbeiten zu müssen. Die chem. Energie bleibt ... die geeignetste Ausgangsenergie, denn keine andere ermöglicht es so, selbst im kleinsten Raum die größten Potentialunterschiede nebeneinanderzusetzen und je nach Bedarf durch Katalysatoren den Ausgleich mit beliebiger Gschw. erfolgen zu lassen. — Aber mit der chem. Energie allein läßt sich keine Maschine bauen, denn im homogenen System verlaufen chem. Rkk. ohne Trägheit mit unendlich großer Reibung. Periodische Vorgänge sind unmöglich; ohne periodische Vorgänge lassen sich aber keine Maschinen denken ..... Nun verwendet aber der Organismus im ausgedehntesten Maße periodische, chem. Vorgänge. Diese werden aber nur möglich, weil die physiologischen Vorgänge in einem heterogenen Systeme verlaufen, weil Oberflächeneinflüsse eine Rolle spielen ... Aber noch ein weiterer, wichtiger Vorteil wird durch die Einführung der Oberflächenenergie erzielt. Während der Intensitätsfaktor der chem. Energie, das chem. Potential, auch im kleinsten Raume voll zur Geltung kommen kann, ist es mit ihrem Kapazitätsfaktor schlechter bestellt, denn er ist ja der Stoffmenge proportional .... Gerade umgekehrt steht es mit der Oberflächenenergie. Ihr Intensitätsfaktor, die Oberflächenspannung, ändert sich allerdings nur in einem kleinen Bereich. Aber der Kapazitätsfaktor, die Oberflächengröße, gestattet auch im kleinsten Raum die allergrößte Veränderlichkeit.

Aus dem Vorjahre ist noch eine interessante Untersuchung von Höber[2] nachzutragen, durch die ein enger Zusammenhang zwischen

1) Z. Koll. 2. 65 und 97.

2) Pflügers Archiv 106. 599 (1905).

Digitized by Google

Ruhestrom und Kolloidzustand beim Muskel aufgedeckt wird. Wenn man unversehrte Sartorien vom Frosch lokal mit den isotonischen Lsgg. der neutralen Alkalisalze behandelt, und von der behandelten und einer nicht behandelten Stelle mit Ringer-Kalomelelektroden (d. i. Kalomelelektroden, deren Elektrolyt Ringersche Lsg. ist) ableitet, so sind Ruheströme nachweisbar, deren EMK nach Größe und Richtung mit der Art des Alkalisalzes wechselt. Der reguläre Ruhestrom, d. h. ein Strom, der im äußeren Schließungskreise von der nicht behandelten zur alterierten Stelle fließt, wird in einigen Fällen verstärkt, in anderen abgeschwächt, ganz aufgehoben, oder sogar in einen Strom von entgegengesetzter Richtung verwandelt. Die Fähigkeit der Kationen, einen regulären Ruhestrom zu erzeugen, steigt in der Reihenfolge

$$Li < Na < Cs < Rb < K,$$

bei den Anionen in der Reihenfolge

$$SCN < J < NO_3 < Br < Cl < Acetat < SO_4 < Tartrat.$$

Die Ähnlichkeit dieser Reihenfolgen mit denjenigen, die für die Wirksamkeit der Ionen bei der Kolloidfällung bekannt sind, führte den Vf. zu der Hypothese, daß Richtung und Größe der EMK der unter der Einwirkung der Salze auftretenden Ruheströme mit einer je nach der Art des Salzes versch. Einwirkung auf die Kolloide der Muskelprotoplasten zusammenhängen. Es lag nahe, anschließend die aussalzende Wirkung der Elektrolyte auf Lecithin, den Hauptbestandteil der Protoplasmahaut, einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Insbesondere bot das Verhalten von Cs und Rb Interesse, da über deren Einordnung in die Fällungsreihe noch nichts bekannt war und ihre Stellung in der obigen Reihe mit ihrer sonstigen chem. Stellung in scharfem Widerspruch steht. Die Fällungswirkung auf Lecithin folgt den Reihenfolgen

Anionen: $J < SCN < Br$, $NO_3 < Cl < Acetat < SO_4$.

Kationen: $K < Rb < Li < Cs$, Na.

Der Parallelismus mit den physiologischen Wirkungsreihen ist ersichtlich, insbesondere zeigt sich auch hier die eigenartige Stellung des Cs in der Nachbarschaft von Li und Na.

Den Änderungen der Ruhestromwerte, die durch Salzlsgg. hervorgerufen werden, gehen die Abstufungen der Erregbarkeit der Muskeln unter dem Einfluß derselben Salzlsgg. ebenfalls parallel. Alle Salze, die den regulären Ruhestrom verstärken (den Muskel negativieren), sind unfähig, die Erregbarkeit des Muskels zu restituieren, während alle Salze, die elektroneutral sind oder positivieren, den Muskel wieder erregbar machen können. Dies führt

Digitized by Google

Vf. zu dem Schluß, daß auch die Erregbarkeitsänderung des Muskels durch Salze einer Änderung im Zustande der Protoplasmakolloide zuzuschreiben ist. — Durch Übertragung der obigen Ergebnisse auf die Verhältnisse bei der normalen Erregung kommt man zu der Vermutung, daß die die Erregung charakterisierende Negativitätswelle des Aktionsstromes von einer wellenförmig über das erregbare Gebilde (Muskel oder Nerv) hinlaufenden Kolloidzustandsänderung herrührt, der selbst wieder eine wellenförmige, etwa vom Freiwerden von K-Ionen begleitete (also negativierende) Rk. zugrunde liegt.

Zur Prüfung dieser Hypothese schlägt Höber in einer weiteren Untersuchung (Beiträge zur physikalischen Chemie der Erregung und der Narkose)[1] folgenden Weg ein: Ist die Annahme richtig, dann müssen solche Mittel, die die Aktionsströme hemmen, diese Hemmung dadurch zustande bringen, daß sie die Zustandsänderungen der Protoplasmakolloide unmöglich machen; infolgedessen müssen sie auch die Salzruheströme verhindern. Solche Mittel sind nun die Narkotika. Es wurde in der Tat durch Versuche an unverletzten Sartorius mit Phenylurethan und anderen Narkotizis festgestellt, daß die stromentwickelnden Fähigkeiten der Alkalisalze durch Narkotika gehemmt werden. Org. Verbb., die keine narkotische Wirkung besitzen, bewirken auch keine Hemmung des Salzruhestromes. Durch mikroskopische Beobachtungen wurde in Ergänzung dieser Befunde gezeigt, daß die Auflockerungen am Achsenzylinder der Nerven, die bei Behandlung mit K_2SO_4 eintreten, ausbleiben, wenn der Nerv narkotisiert ist; damit dürfte die hemmende Wirkung der Narkotika auf Zustandsänderungen von Kolloiden auch direkt erwiesen sein.

Anschließend entw. Vf. eine Theorie der Narkose. Nach ihr beruht die Narkose auf der Ansammlung lipoidlsl. Stoffe in den Zellipoiden und Aufhebung einer sonst bei der Erregung durch die Zellelektrolyte herbeigeführten Zustandsänderung der Lipoidkolloide.

In einer eingehenden Untersuchung liefert R. Höber neue Beiträge zur Kenntnis der Neutralsalzwirkungen.[2] Die eiweißfällende Wirkung der versch. Ionenarten stuft sich nach älteren Befunden von Hofmeister, Pauli u. a. gemäß den sog. Hofmeisterschen Reihen

Anionen: $SO_4 < HPO_4 <$ Acetat $< Cl < Br < J$,

Kationen: $Li < Na < K$, NH_4

1) Pflügers Archiv **120**. 492.

2) Beiträge z. chem. Physiologie u. Pathologie **11**. 35.

Digitized by Google

ab, und die gleiche Gesetzmäßigkeit findet sich auch für physiologische Wirkungen der Ionen auf die Erregbarkeit von Muskeln und Nerven (vgl. o.). Gewisse Abweichungen von diesem einfachen Befunde machten jedoch eine neue Untersuchung über die Wirkungen der Neutralsalze erforderlich. Dabei stellte sich heraus, daß die Verhältnisse viel komplizierter liegen, als ursprünglich angenommen wurde. Bei der Fällung von Hühnereiweiß durch Alkalichloride ergab sich zwar die Kationenreihe

$$Li < Na,\ Cs < Rb < K,$$

die mit der früher gefundenen physiologischen Reihe im wesentlichen identisch ist, aber bei Anwendung von Sulfaten, Sulfat-Jodid- und Sulfat-Rhodanidgemischen wurden andere Reihen beobachtet.

Ähnlich verhielten sich die Alkaliionen gegenüber Serumalbumin. Bei der Fällung des Lecithins ergab sich sowohl für Chloride wie für Sulfate annähernd die physiologische Reihenfolge.

Um über das Wesen dieser wechselvollen Verhältnisse Aufschluß zu erhalten, stellte Vf. in Ergänzung älterer Untersuchungen von Trey,[1] Spohr[2] und Arrhenius[3] neue Versuche über den Einfluß der Alkaliionen auf die Säurekatalyse und die Verseifung von Estern an. Dabei ergab sich das wichtige Resultat, daß bei saurer Rk. des Mediums die Reihenfolgen

$$Cs < Rb < K < Na < Li,$$
$$SO_4 < Cl < Br < J,$$

bei alkalischer Rk. hingegen gerade die umgekehrten Folgen gelten. Bei annähernd neutraler Rk. kommen gelegentlich unregelmäßige Ionenreihen vor, die als Übergangsreihen zwischen den obigen Reihen und ihren inversen aufzufassen sind. Ganz dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt aber auch für die Wirkung der Neutralsalze bei der Eiweißfällung. Wie Posternak und später Pauli gezeigt haben, dreht sich bei schwach sauren Lsgg. die Reihe für das Fällungsvermögen der Anionen um und lautet dann

$$Acetat < Cl < NO_3 < Br < J < SCN.$$

Die oben erwähnten unregelmäßigen Reihenfolgen sind auch hier Übergangsreihen, die bei annähernd neutraler Rk. auftreten. Neutralsalzwirkungen sind also sowohl im homogenen wie im kolloidalen System überaus abhängig von der Rk. des Mediums. Gerade die Übergangsreihen haben öfters physiologische Bedeutung, indem die

1) J. f. prakt. Chem. [2] **34**. 353 (1886).
2) Z. physik. Chem. **2**. 194 (1888).
3) Ib. **4**. 226 (1889).

Digitized by Google

physiologische Funktion manchmal nach der Ionenfolge in diesen Übergangsreihen variiert werden kann. — Der konträre Verlauf der Anionenreihen für die Eiweißfällung bei saurer und alkalischer Rk. steht wahrscheinlich in engem Zusammenhange mit dem Ladungswechsel der kolloiden Eiweißteilchen beim Rk-wechsel des Mediums.

Wo. Ostwald hat Versuche über die Beziehungen zwischen Adsorption und Giftigkeit von Salzlösungen für Süßwassertiere (Gammarus)[1] angestellt. Als Giftigkeit einer Salzlsg. wird der reziproke Wert der Lebensdauer t der in die Lsg. gebrachten Tiere definiert. Versuche an Gammarus in See- und Kochsalzwasser versch. Konz. ergaben, daß die Kurven, die die Abhängigkeit der Giftigkeit $a = 1/t$ von der Konz. c darstellen, eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Kurven der Adsorptionsisothermen besitzen. Die rechnerische Prüfung zeigte, daß die Giftigkeit in der Tat gut der Freundlichschen Adsorptionsformel $a = k \cdot c^m$ folgt. Namentlich im mittleren, stark gekrümmten Teil der Kurven ist der Anschluß ein sehr guter. Die Gültigkeit der Adsorptionsformel deutet darauf hin, daß die Ursachen der Giftwirkungen in einer Adsorption der Salze durch die Eiweißstoffe zu suchen sind. — Dem Ref. erscheint es allerdings auffallend, daß für den Exponenten m bei den Versuchen des Vf. meist Werte folgen, die größer als 1 sind, während sich bei gewöhnlichen Adsorptionsvorgängen im allgemeinen m kleiner als 1 ergibt.

Eine eigenartige physiopathologische Wirkung kolloidaler Metalle auf den Menschen konstatierten M. Ascoli und G. Izar.[2] Die Versuchspersonen waren auf N-Gleichgewicht bei gemischter Kost eingestellt. Intravenöse und subkutane Eingabe geringer Mengen von stabilisierten Silber- und Platinlösungen (nach Bredig hergestellt) verursachte eine ganz erhebliche Vermehrung der N-Ausfuhr. Bei Verabreichung per os und per clysma konnte keine deutliche Änderung in der Gesamtabgabe an N festgestellt werden, dagegen trat ein sehr deutliches relatives Anwachsen der Harnsäureabsch. ein. Man besitzt also in den kolloidalen Metallen ein Mittel, um den Stoffwechsel in ganz bestimmter Weise zu beeinflussen. Nicht stabilisierte kolloide Silberlsgg. erwiesen sich als wirkungslos.

In Fortsetzung dieser Untersuchung zeigen die Vff., daß anorg. Kolloide die Leberautolyse stark beschleunigen.[3] Die Versuche erstrecken sich auf kolloides Ferri- und Aluminiumhydroxyd, Arsentrisulfid, Mangandioxyd und elektrisch hergestelltes Palladiumsol.

1) Pflügers Archiv **120**. 19.
2) Biochem. Z. **5**. 394.
3) Ib. **6**. 192.

Digitized by Google

Steigert man die Konz. des Kolloides, so bemerkt man in einigen Fällen ein Absinken der autolytischen Wirkung, schließlich sogar eine Hemmung. Am kolloiden Silber wurde der Einfluß anorg. Gifte, Blausäure, Sublimat u. a., verfolgt.[1] Sie setzen die autolytische Wirkung des Ag in versch. starkem Maße herab; doch zeigte sich das Kolloid erholungsfähig.

A. Waßmuth (Über die Veränderung der Leitfähigkeit des Harnes bei Anwesenheit von Eiweiß[2]) gründete auf die Leitf-zunahme, die eiweißhaltiger Harn beim Kochen zeigt, eine Methode zur quantitativen Eiweißbestimmung im Harn.

Führer und Neubauer (Hämolyse durch Substanzen homologer Reihen[3]) prüften eine Anzahl Substanzen homologer Reihen auf ihr Verhalten gegen rote Blutkörperchen des Rindes, um festzustellen, ob, ähnlich wie bei der Narkose (Meyer und Overton), auch bei der Hämolyse Beziehungen zwischen physik.-chem. und pharmakologischem Verhalten der geprüften Substanzen vorhanden sind. Dies wurde bestätigt. Man findet bei indifferenten Narkotizis, Alkoholen, Urethanen und Estern, abgesehen von den Anfangsgliedern der Reihen, eine Zunahme des Wirkungsgrades im Verhältnis $1:3:3^2\ldots$, d. i. in demselben Verhältnis, in dem diese Substanzen die Oberflächenspannung des Wassers beeinflussen. Die Säureamide zeigen diese regelmäßige Zunahme nicht mehr; ganz abweichend verhalten sich die elektrolytisch diss. Basen und Säuren. Hier machen sich die spez. Einflüsse des $H^{\cdot}$- und OH'-Ions geltend und stören den Parallelismus zwischen hämolytischer und Kapillarwirkung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Opsonin und der roten Blutzelle[4] zeigt nach Versuchen von W. Barrat annähernd bimol. Verlauf. Es wurden rote Blutkörperchen wechselnde Zeiten in opsoninhaltigem Serum bei 37° gelassen, dann durch Zentrifugieren abgetrennt, und die zurückgebliebene Opsoninmenge im Serum bestimmt. Über die Natur der Bindungsrk. läßt sich noch nichts Bestimmtes aussagen, da noch nicht einmal feststeht, ob das Opsonin und der mit ihm in Bindung tretende Teil des Blutkörperchens Kolloide oder Kristalloide sind. Jedenfalls sind alle eine monomol. Gschw. fordernden Annahmen über die Bindungsrk. auszuschließen.

P. Fleischmann und L. Michaelis bringen neue Einwände gegen die Formulierung der Präzipitinreaktionen nach Hamburger und Arrhenius[5] vor. Diese legten ihren theoretischen Be-

1) Biochem. Z. 7. 142.
2) Arch. f. klin. Med. 88. 123.
3) Arch. f. experim. Pathol. 56. 333.
4) Z. physik. Chem. 58. 467; dieses Jahrb. 207.
5) Biochem. Z. 3. 425.

Digitized by Google

rechnungen die Annahme zugrunde, daß sich das Präzipitat aus seinen Komponenten, Präzipitin und präzipitabler Substanz, stets in dem gleichen (Äqu.-)Verhältnisse zusammensetze. Dies trifft aber nicht zu. Die Vff. bestätigen durch eigene Versuche die Beobachtung von von Dungern[1], daß die in einer bestimmten Präzipitatmenge enthaltene Menge präzipitabler Substanz nicht nur die zu ihrer Ausfällung eben notwendige Menge Präzipitin, sondern je nach Umständen noch versch. Vielfache derselben binden kann. Für die Versuche diente als Präzipitin das Serum eines lange Zeit mit Rinderserum vorbehandelten Kaninchens, als präzipitable Substanz Rinderserum. Bei der Präzipitation ergeben sich also dieselben komplizierten Verhältnisse wie bei der Agglutination. Die Ungültigkeit stöchiometrischer Beziehungen bei diesen Vorgängen beruht offenbar auf dem kolloiden Zustand der reagierenden Stoffe.

Fermente und Enzyme. — Nach Beobachtungen von Overton[2], Kyes[3], Morgenroth und Carpi[4] werden manche eiweißartige, kolloide, sonst nur wasserlsl. Stoffe in Chloroform und anderen org. Solventien lsl., wenn diese Lecithin enthalten. Man hat infolgedessen wohlcharakterisierte Verbb. der betreffenden Stoffe mit Lecithin angenommen. Demgegenüber werfen Michaelis und Rona (Über die Löslichkeitsverhältnisse von Albumosen und Fermenten mit Hinblick auf ihre Beziehungen zu Lecithin und Mastix[5]) die Frage auf, ob es sich hier nicht nur um Verbb. mit wechselnder Zus. handelt, wie sie durch gegenseitige Bindung von Kolloiden entstehen. Für diese Anschauung spricht es, daß man auch mit einem chem. gänzlich vom Lecithin versch., ihm aber physik. und im kolloiden Verhalten ähnlichen Stoff, dem Mastix, chloroformlsl. Albumosenverbb. erhalten kann; überhaupt zeigen Mastix und Lecithin in ihrem Verhalten gegenüber Pepton und dem Labferment weitgehende Analogien. Die Annahme wohldefinierter „Pepton- und Lablecithide“ findet also keine Stütze.

Ein neues Beispiel für den starken Einfluß der Azidität des Mediums auf den Wirkungsgrad der Fermente erbringt H. Jastrowitz (Die Hemmung der peptischen Verdauung infolge der Bindung freier Salzsäure durch amphotere Aminokörper[6]). Bei Versuchen in vitro wurde das Verdauungsvermögen einer 1proz. Lsg.

1) Centralbl. f. Bakt **34**. 4 (1903).
2) Jahrb. wissensch. Bot. **34**. 669 (1900).
3) Berl. klin. Wochenschr. **1903**. Nr. 42 u. 43.
4) Ib. **1906**. 1424. 5) Biochem. Z. **4**. 11. 6) Ib. **2**. 157.

Digitized by Google

von Pepsin in $^1/_{20}$ n HCl auf seinen halben Wert herabgesetzt, wenn man in die Lsg. der HCl-Menge äqu. Mengen von Aminosäuren (Glykokoll, Alanin usw.) einbrachte, wobei bekanntlich die freie Salzsäure z. T. gebunden wird. Bei Zusatz eines weiteren Äqu. sank das Verdauungsvermögen sogar auf 30 % seines eigentlichen Wertes.

Nach A. Fischer fungieren Wasserstoff- und Hydroxylionen als Keimungsreize[1] bei der Entw. gereifter Samen, z. B. von Sagittaria sagittifolia. Nur Säuren und Alkalien besitzen das Vermögen, die Keimung anzureizen, nicht aber Salze. Zwischen Diss-grad und Wirkungsgrad der Säuren scheint Parallelismus zu bestehen, soweit nicht die Anionen hemmende Wirkungen ausüben. — Offenbar ist also auch die Wirksamkeit der bei der pflanzlichen Keimung tätigen Fermente in hohem Grade von der Mediumrk. abhängig.

Die Frage nach der Wirkung des Lichtes auf Fermente hat seitens versch. Forscher eine sehr versch. Beantwortung gefunden. Wie nunmehr aus einer Untersuchung von A. Jodlbauer am Invertin (Über den Einfluß des Sauerstoffes bei der Schädigung der Fermente [Invertin] durch Wärme[2]), hervorgeht, beruhen die Widersprüche der älteren Ergebnisse jedenfalls darauf, daß der Einfluß des Sauerstoffes übersehen wurde. Sichtbare Strahlen schädigen das Invertin nur, wenn Sauerstoff zugegen ist, dagegen tritt die Schädigung durch ultraviolette Strahlen oder Wärme in gleichem Maße ein, ob Sauerstoff anwesend ist oder nicht. In einer zweiten Arbeit (Über die Lichtwirkung auf Invertin bei Anwesenheit und Abwesenheit von Rohrzucker und anderen Stoffen[3]) wird gezeigt, daß die Lichtschädigung nur durch einige wenige Stoffe aus der Gruppe der Kohlehydrate (Hexosen, Gruppe des Rohrzuckers) gehemmt werden kann, während die Wärmeschädigung durch alle bisher in dieser Hinsicht untersuchten Stoffe (Neutralsalze, Glykokoll, Glyzerin, Mannit, Kohlehydrate) stark aufgehalten wird.

W. Dietz (Über eine umkehrbare Fermentreaktion im heterogenen System[4]) gibt eine ausführliche Darst. seiner Versuche über fermentative Bildung und Spaltung des n-Buttersäure-i-Amylesters. Der Inhalt dieser Untersuchung ist bereits im Vorjahre im Anschluß an einen Bericht von Bodenstein[5] ref. worden. Eine befriedigende Erklärung für die eigenartige, durch das Ferment

1) Ber. Deutsch. Botan. Ges. **25**. 108.
2) Biochem. Z. **3**. 483.
3) Biochem. Z. **3**. 488.
4) Z. physiol. Chem. **52**. 279.
5) Z. Elch. **12**. 605; Jahrb. **13**. 148 f.

Digitized by Google

bedingte Verschiebung des Estergleichgewichtes kann Vf. noch immer nicht geben.

H. Euler (Gleichgewicht und Endzustand bei Enzymreaktionen[1]) sucht solche eigenartige, durch Enzyme bewirkte Gleichgewichtsverschiebungen folgendermaßen zu erklären: Es ist nachgewiesen, daß nicht allein die Substrate, sondern auch die Reaktionsprodukte mit den Enzymen in Bindung treten. Es möge nun die Gschw. der Substratzersetzung praktisch nur von der Konz. der Verb. Enzym-Substrat abhängen. Besteht das Gleichgewicht

$$K_1 = \frac{[\text{Enzym} - \text{Substrat}]}{[\text{Enzym}] \cdot [\text{Substrat}]},$$

so ist $$[\text{Enzym-Substrat}] = K_1 [\text{Enzym}] [\text{Substrat}]$$

und $$k_1 = n K_1 [\text{Enzym}] [\text{Substrat}]$$

die Gschw. der Substratzers., wenn in der Zeiteinheit der Bruchteil n der Additionsverbindung zerfällt. Analog gilt für die Substratrückbildung

$$k_2 = m K_2 [\text{Enzym}] [\text{Reaktionsprodukt}]^2,$$

wenn, wie gewöhnlich, 2 Mol Rk-produkt aus 1 Mol Substrat entstehen. Die Gleichgewichtskonst. der Enzymrk. wird somit

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{n \cdot K_1}{m \cdot K_2} \cdot \frac{[\text{Substrat}]}{[\text{Reaktionsprodukt}]^2},$$

ist also im allgemeinen versch. von dem Wert der gewöhnlichen, z. B. bei Anwendung eines anorg. Katalysators zu beobachtenden Gleichgewichtskonst., wenn nicht gerade $K_1 n = K_2 m$ ist. Dies zu erwarten, liegt aber nach Euler kein Anlaß vor. — Ref. würde allerdings gerade umgekehrt nach dem zweiten Hauptsatz folgern, daß diese Beziehung gilt, und sieht darum nach wie vor in den experimentell gefundenen fermentativen Gleichgewichtsverschiebungen eine unerklärte Tatsache. Eine ungezwungene Erklärung scheint sich nach Ansicht des Ref. bisher nur für den Fall zu bieten, daß die Fermentmenge gegenüber der Substratmenge nicht klein ist. Dann kann es eintreten, daß die Mengen der Additionsverbb. von Enzym und Substrat bezw. Rk-produkt nicht mehr gegenüber den Mengen von freiem Substrat und Rk-produkt zu vernachlässigen sind. Es wird nun von dem Gleichgewichtsverhältnis [Enzym-Substrat]/[Enzym-Reaktionsprodukt] abhängen, ob das Bruttoverhältnis Substrat/Reaktionsprodukt durch die Anwesenheit des Fermentes eine Ver-

1) Z. physiol. Chem. 52. 146; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3, Heft 4, Seite 1.

Digitized by Google

schiebung gegenüber dem reinen Gleichgewichtszustande erleidet. Der Vorgang ähnelt dann durchaus den Gleichgewichtsverschiebungen in der anorg. Chemie durch Komplexbildung, z. B. der Verschiebung des Bruttoverhältnisses Fe^{II}/Fe^{III} durch Zusatz von F'-Ion. Der Unterschied besteht hier nur darin, daß man die Gleichgewichtsverschiebung durch Wegnahme des Fermentes stabilisieren kann, da ja die Bildungs- und Zerfallsgschww. der Enzymkomplexe als groß, die Gschw. der unmittelbaren Rk. Substrat $\rightarrow$ Reaktionsprodukt aber als klein anzunehmen sind.

Vf. stellt ferner die Hypothese auf, daß die Enzyme in den Organen und somit auch in den allgemein benutzten Präparaten, Gleichgewichtsgemische von ausschließlichlich spaltend und ausschließlich synthetisch wirkenden Enzymmolekülen, d. i. von Enzymen und Antienzymen, sind, und stützt diese Hypothese durch ältere Beobachtungen zahlreicher Autoren. Nach dieser Anschauung ist, wie Vf. meint, der Endzustand eines Fermenteinflüssen unterworfenen Systems in beliebigen Grenzen variabel und beruht auf den relativen Konzz. der beiden Arten des Enzymes.

Bei den älteren Versuchen über die Wirkungsweise der proteolytischen Fermente war man auf Versuche mit Proteinen angewiesen, hatte es also mit Ausgangsprodukten zu tun, deren Zus. und Aufbau nicht völlig aufgeklärt ist. Die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man in ihrem Bau wohlbekannte Polypeptide der Spaltung unterwirft. Abderhalden stellte sich daher die Aufgabe, den Verlauf fermentativer Spaltungen zunächst einmal an solchen Stoffen näher zu erforschen. In Gemeinschaft mit Koelker (Die Verwendung optisch-aktiver Polypeptide zur Prüfung der Wirksamkeit proteolytischer Fermente[1]) ging er der Frage nach, ob die Spaltung optisch-aktiver Polypeptide bei Verwendung von Fermentlsgg. versch. Herkunft gleich rasch verläuft oder ob sich große Unterschiede zeigen. Es wurden Pankreassaft, Darmsaft und Hefepreßsaft in ihrer Wirkung auf d-Alanyl-d-Alanin geprüft und es ergab sich, daß sehr große Unterschiede bestehen. An der Hand des von Abderhalden und Koelker gewonnenen Versuchsmateriales beantworten dann Abderhalden und Michaelis (Der Verlauf der fermentativen Polypeptidspaltung[2]) die weitere Frage, wie sich bei gleichbleibender Konz. an Dipeptid und wechselnder Fermentmenge der Verlauf der Hydrolyse gestaltet. Be-

1) Z. physiol. Chem. **51**. 294.
2) Ib. **52**. 326.

Digitized by Google

trachtet man die Spaltungsgschww. ganz zu Anfang einer jeden Versuchsreihe, so findet man nahezu vollkommene Proportionalität mit der Fermentmenge. Die Rk-geschw. steigt allerdings etwas rascher an. Faßt man aber nicht den Anfangspunkt der Versuche, sondern einen mittleren Punkt für den Vergleich ins Auge, so verliert das Proportionalitätsgesetz deutlich seine Gültigkeit, die größere Fermentmenge arbeitet viel zu langsam. Zur Deutung dieses Verhaltens sollen noch weitere Versuche angestellt werden. — Der Ablauf der Spaltung wurde mit um so größerer Annäherung linear (d. h. konstante Gschw.) gefunden, je kleiner für eine gegebene Substratmenge der Fermentzusatz gewählt war; mit zunehmender Fermentmenge wird die Kurve des Umsatzes logarithmisch.

Auch H. Euler hat Versuche über die fermentative Spaltung von Dipeptiden[1] angestellt. Alanylglycin wird von Pankreassaft innerhalb ziemlich weiter Grenzen asymmetrisch nach den Gesetzen zerlegt, welche die Theorie für katalytische Rkk. 1. Ordnung fordert; innerhalb gewisser, vom Konz-verhältnis Ferment/Dipeptid abhängiger Grenzen ist die Rk-gschw. proportional der Enzymkonz. — Die Spaltung des Glycylglycins durch Erepsin (gewonnen aus Glyzerinextrakt vom Schweinedünndarm) verläuft mit einer von der Alkalität der Lsg. abhängigen Gschw; bei einer mit dem Erepsinpräparat etwas wechselnden Alkalikonz. findet man ein Maximum der Gschw. Die Rk-gschw. folgt etwa bis zum halben Umsatz gut der Gleichung 1. Ordnung. Allmählich tritt durch Zerstörung des Erepsins Verlangsamung ein. Die Gschw. ist im allgemeinen der Enzymkonz. proportional, bei hohen Enzymkonzz. treten aber Abweichungen von der Proportionalität im Sinne der Schützschen Regel ein. — Schließlich wurden noch die Diss-konstt. K_S und K_B einiger Polypeptide durch Leitf-messungen bei 18° ermittelt. Zum Vergleich sind die Konstt. der einfachen Aminosäuren in der folgenden Tabelle mit angeführt:

Amphoterer Elektrolyt	als Säure K_S	als Base K_B
Glycylglycin	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Leucylglycin	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Alanylglycin	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Glykokoll	$1{,}9 \cdot 10^{-10}$	$5{,}1 \cdot 10^{-12}$
Leucin	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$2{,}3 \cdot 10^{-12}$
Alanin	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$

1) Z. physiol. Chem. 51. 213.

Digitized by Google

Berichtigungen.

Seite	331	Zeile	1	von	oben	lies: Das bis zum Verschwinden der alkalischen Rk. ausgewaschene und nach dem Abpressen über Schwefelsäure im luftverd. Raum ...
„	443	„	18	„	„	1,0% statt 10%.
„	443	„	21	„	„	Elementarsoles statt Elementensoles.
„	447	„	3	„	„	Pelet statt Peter.
„	447	„	5	„	„	Adsorptionserscheinungen statt Absorptionserscheinungen.
„	450	„	2	„	„	wird statt wir.
„	452	„	13	„	unten	Äther- statt Aschen-.
„	453	„	8	„	oben	Alkohol statt Alkaloid.
„	467	„	7	„	unten	Alkohol statt Ag-Amalgam.
„	467	„	5	„	„	Alkohols statt Amalgams.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Wärmetönung bei der fermentativen Spaltung der Eiweißkörper und des Leimes scheint nach den bisher vorliegenden thermochem. Daten sehr klein oder sogar gleich null zu sein. Da aber die bisherige Berechnung sich auf die Werte der Verbrennungswärmen von Ausgangsstoff und Spaltungsprodukten stützte und die gesuchte Größe somit nur als Differenz mehrerer sehr großer Beträge erhalten wurde, verfolgte E. Grafe[1] einige fermentative Spaltungen im Rubnerschen Kalorimeter, um die eventuell entw. Wärmemenge direkt zu messen. In keinem Falle wurde jedoch eine merkliche Wärmeentw. beobachtet. Es wird also im Organismus beim Abbau der Eiweißkörper keine Wärme entbunden; wahrscheinlich gilt von dem im Organismus erfolgenden Eiweisaufbau dasselbe.

1) Archiv f. Hygiene **62**. 216.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.

Digitized by Google

Digitized by Google

Band XIX. Die elektrolytische Chloratindustrie. Von John B. C. Kershaw, F. I. C. London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. Mit 39 Figuren und 3 Tabellen im Text und einem Anhang, welcher die wörtliche Wiedergabe der wichtigsten Patente enthält. Preis Mk. 6,—.

Band XX. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Erster Teil: Verbindungen und Elemente. Von Dr. Richard Lorenz, o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich. Mit 9 Abbildungen. Preis Mk. 8,—.

Band XXI. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Zweiter Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen; das Leitvermögen. Von Dr. Richard Lorenz, o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich. Mit 59 Abbildungen. Preis Mk. 8,—.

Band XXII. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Dritter Teil: Elektromotorische Kräfte. Von Dr. Richard Lorenz, o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich. Mit 75 Abbildungen. Preis Mk. 10,—.

Band XXIII. Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden. Von Dr. R. Lucion. Mit 181 Abbildungen im Text und 7 Tabellen. Preis Mk. 9,—.

Band XXIV. Die elektrochemischen deutschen Reichspatente. Auszüge aus den Patentschriften, gesammelt, geordnet und mit Hinweisen versehen von Dr. P. Ferchland, Elektrochemiker und Patentanwalt in Berlin und Dr. P. Rehländer, Elektrochemiker in Charlottenburg. Mit 124 Figuren im Text. Preis Mk. 10,—.

Band XXV. Deutsches Patentrecht für Chemiker. Von Dr. Julius Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. Preis Mk. 18,—.

Band XXVI. Elektrometallurgie des Eisens. Von Dr. Bernhard Neumann, a. o. Professor a. d. Großherzogl. Techn. Hochschule zu Darmstadt. Mit 89 Abbildungen. Preis Mk. 7,—.

Band XXVII. Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod. Von Dr.-Ing. Max Schlötter, Leipzig. Mit 18 Abbildungen. Preis Mk. 2,40.

Band XXVIII. Die elektrochemische und elektrometallurgische Industrie Großbritanniens. Von John B. C. Kershaw, F. J. C. London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. Mit 87 Figuren und 10 Tabellen im Text und einem Anhang. Preis Mk. 9,—.

Band XXIX. Die englischen elektrochemischen Patente. Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. Erster Band: Elektrolyse. Mit vielen Figuren im Text. Preis Mk. 9,—.

Band XXX. Thermoelemente und Thermosäulen. Ihre Herstellung und Anwendung. Von Dr. F. Peters, Prof. an der königl. Bergakademie zu Berlin. Mit 192 Abb. Preis Mk. 10,—.

Band XXXI. Elektrolytische Zähler. Von Dr. Konrad Norden, Berlin. Mit 150 Abbildungen. Preis Mk. 9,—.

Band XXXII. Die englischen elektrochemischen Patente. Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. Zweiter Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate. Entladungen durch Gase. Mit 412 Figuren. Preis Mk. 9,60.

Band XXXIII. Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika. Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. Erster Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. Mit 352 Figuren. Preis Mk. 12,—.

Band XXXIV. Der elektrische Ofen im Dienste der keramischen Gewerbe und der Glas- und Quarzglaserzeugung unter Berücksichtigung der neuesten wichtigeren Forschungen auf diesen Gebieten. Von J. Bronn, Direktor der Rombacher Hüttenwerke. Mit 198 Abbildungen und 2 Tafeln. Preis Mk. 22,—.

Band XXXV. Bleiraffination durch Elektrolyse. Von Anson Gardner Betts. Aus dem Englischen übersetzt von Viktor Engelhardt. Mit 74 Abbildungen, 135 Tabellen im Text und 16 Tafeln. Preis Mk. 18,—.

Band XXXVI. Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie. Unter Mitwirkung von Professor Dr. F. Haber, Karlsruhe, verfaßt von Dozent Alexander Moser, Moskau. Preis Mk. 10,—.

Band XXXVII. Galvanostegie. I. Teil. Über elektrolytische Metallniederschläge. Von Dr.-Ing. M. Schlötter, Chemiker in Leipzig. Mit 22 Abbildungen. Preis Mk. 12,—.

Band XXXVIII. Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch angewandter Teil. Von Willy Ebert, Ingenieur, Berlin und Josef Nussbaum, Chemiker, Berlin. Mit 54 Abbildungen und 33 Tabellen. Preis Mk. 18,—.

Band XXXIX. Die Metallurgie des Zinns mit spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie. Von Dr. H. Mennicke, Ing.-Chemiker, Mannheim. Mit 40 Abb. Preis Mk. 10,—.

Band XXXX. Galvanostegie. II. Teil. Über besondere Einrichtungen zum Plattieren. Von Dr.-Ing. M. Schlötter, Chemiker in Leipzig. Mit 157 Abbildungen. Preis Mk. 9,60.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. d. S.

METALLURGIE.

Zeitschrift für die gesamte Hüttenkunde:

Aufbereitung ○ Eisen- und Metallhüttenkunde ○ Metallographie.

Herausgegeben von

Dr. W. Borchers, Geh. Regierungsrat, o. Professor der Metallurgie und Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Kgl. Techn. Hochschule Aachen.

und

Dr. F. Wüst, Geh. Regierungsrat, o. Professor der Eisenhüttenkunde und Vorstand des eisenhüttenmännischen Laboratoriums an der Kgl. Techn. Hochschule Aachen.

Erscheint monatlich zweimal. — Preis vierteljährlich 5 M.

Probehefte kostenlos.

Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Gross-Industrie.

Ihre Prinzipien und ihre Ausführung

von

Dr. Jean Billiter

Privatdozent an der Universität Wien.

Band I:

Elektrometallurgie wässriger Lösungen.

Mit 117 Figuren und vielen Tabellen im Text.

Preis 12 M.

Band II:

Elektrolysen mit unlöslichen Anoden ohne Metallabscheidung.

Mit 228 Figuren und 53 Tabellen im Text und einem Anhang:

Neuerungen der letzten Zeit auf dem Gesamtgebiete der technischen Elektrolyse wässriger Lösungen.

Mit 9 Figuren im Text.

Preis 28,50 M.

ZEITSCHRIFT

für

ELEKTROCHEMIE

und

ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Herausgegeben von der

Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Schriftleitung:

Professor Dr. **Paul Askenasy,** Karlsruhe i. B.

Erscheint monatlich zweimal. ✳ Preis vierteljährlich 6,25 M.

Probenummern kostenlos.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. d. S.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

Form 419

Digitized by Google

MAR 2 0 1918

Digitized by Google

Digitized by Google